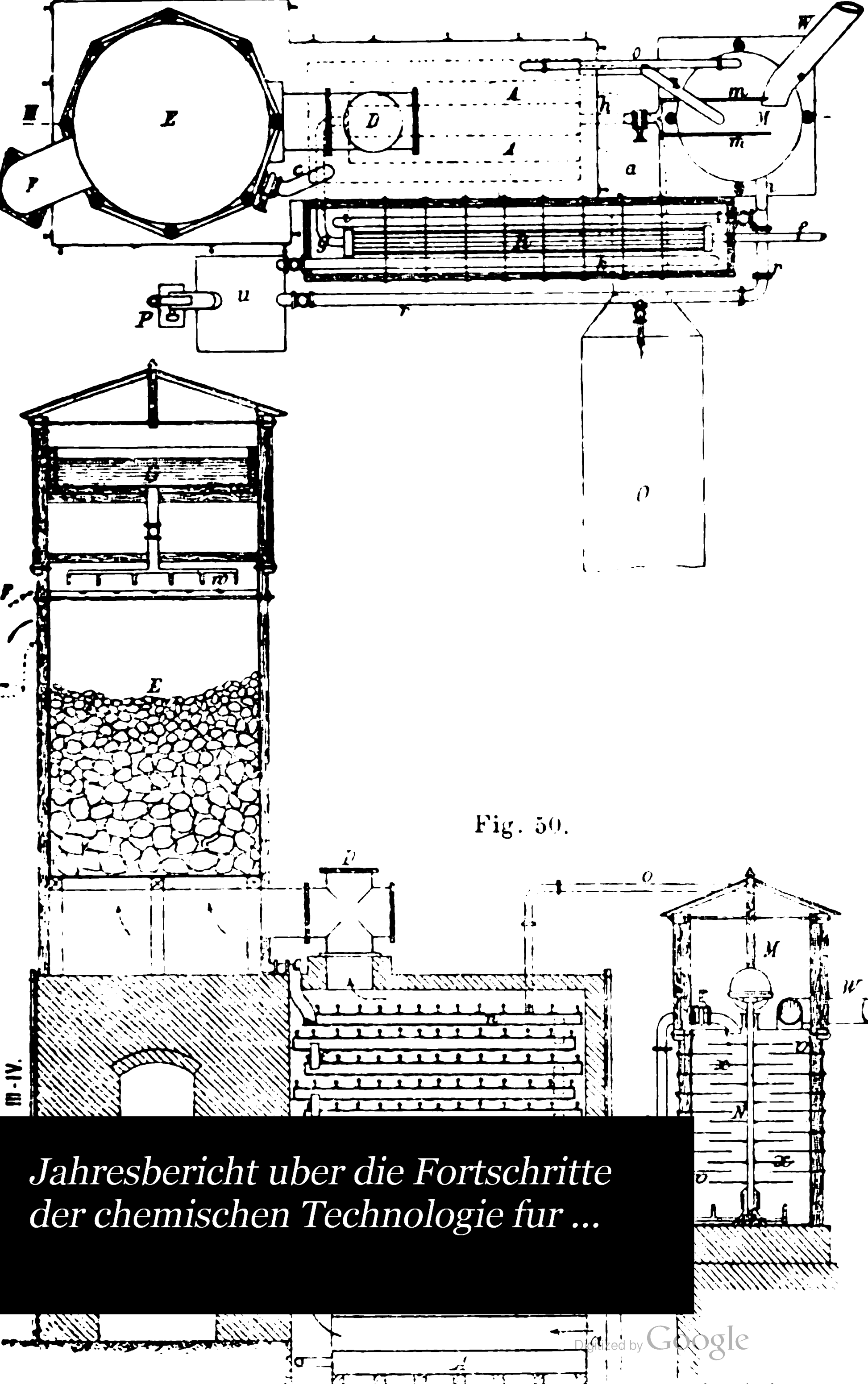


Fig. 50.

Jahresbericht uber die Fortschritte der chemischen Technologie fur ...





JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1884.

Jahrgang I—XXV bearbeitet von R. von Wagner.

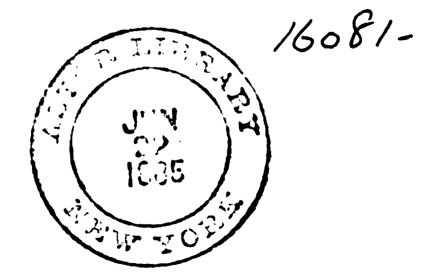
Fortgesetzt von

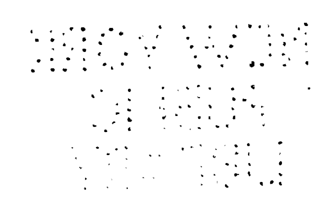
Dr. Ferdinand Fischer.

XXX. oder Neue Folge XV. Jahrgang.

Mit 414 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1885.





Leipzig. Walter Wigand's Buchdruckerei.

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 1—264.)

(* bedeutet mit Abbildungen.)

Eisen. A. *Roheisen und Nebenprodukte.* I. *Eisenerze und Eisenuntersuchung.* **Jäger**: Deutscher Eisenerzbergbau 1; **Weyland**: Eisenerzvorkommen im Siegerlande 2; **Brügmann**: Westphälische Eisenerze 3; **Lipp**: Eisenerzanalysen 4; **Schwarze**: Schwedische Eisenerze; **Ehrenwerth und Nordenström**: desgl. 5; **Davis**: Titansand; Mexikanische Eisenerze 6; **Boyd, West und Julien**: Eisenerze; **Tiberg**: Eisenerzlager; **Hartmann**: Werth der Eisenerze 7; **Lipp und Schneider**: Eisenanalysen und Wolframstahl; **Martens**: Elektrische Eisenuntersuchung *9; **Tetmajer**: Untersuchung von Eisen mit der Magnetnadel 10; **Sevoz**: Unterscheidung von Eisen und Stahl; **Walrand**: desgl.; **Wood**: Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl 11; **Clemence**: Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl 12; **Arnold**: colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffes; **Zabudsky**: Bestimmung des Kohlenstoffes und Siliciums im Gusseisen; **Turner**: desgl. 13; **Tamm**: Bestimmung des Phosphors im Eisen 13; **Troilius**: Bestimmung des Phosphors und Mangans im Eisen 18; **Lundin**: Bestimmung des Arsens in Eisen und Stahl 20; **Deros**: Nachweisung von Zink in Eisenerzen 21; **Särnström**: Bestimmung des Mangans 23; **Jüptner**: Bestimmung von Silicium 24; **Salom**: Prüfung von Blechen 25; **Parry**: spektroskopische Prüfung des Eisens; Einheitliche Untersuchungsmethoden; **Ledebur**: Bestimmung der im Schweisseisen eingemengten Schlacke 26. — II. *Schlacken, deren Bildung und Verwendung* 27; **Weber**: schottische Hochofenschlacke; **Platz**: eisensaures und mangansaures Kalium im Hochofen 28; **Hilgenstock**: Verhalten des Phosphors im Hochofen 29; **Ledebur**: Schlackenuntersuchungen 33; **von Groddeck und Brookmann**: basische Schlacke 40; **Schneider, Hahn, Howe und Peters**: Rolle der Thonerde in Singulosilicatschlacken 41; **Stone**: desgl.; **Wright**: Bessemerschlacken 42; **Garnier**: Hochofenschlacke gegen die Phylloxera; **Schliwa**: Herstellung von Superphosphaten aus Schlacken; **Scheibler**: Verarbeitung der Schlacken; **Hasenclever**: desgl. 43; **Frank**: Aufschliessung von Schlacken 44; **Rocour**: Schmelzen der Metallschlacke 46; **Thomas und Twynam**: Verarbeitung der Schlacke 48; **Adair und Thomkinson**: desgl.; **Bleichert**: Transport flüssiger Hochofenschlacken; **Buderus**: granulirte Hochofenschlacke; **Königin Marienhütte**: Schlackengussformstücke. — III. *Roheisen, dessen Herstellung* 48; **Fehland**: Gebläsemaschinen; **Lürmann**: Winderhitzer; **Hawdon**: vergleichende Resultate eines Hochofenbetriebes 49; **Cowper**: Winderhitzer 51; **Whitwell, Ford und Moncur**: desgl.; **Rémaury**: desgl.; **Ellison**: Reinigen der Winderhitzungsapparate 52; **Coover Long**: Winderhitzer 53; **Atterberg und Dillner**: desgl.; **Fehland**: Durchgangszeit der Gichten in den Hochöfen; **Stein**: Holzaschenkoks 55; **Bell**: Verwendung von Rohkohle im Hochofen; **Lürmann**: Hochöfen 59; **Williams**: desgl.; **Kupelwieser**: Braunkohle für den Hochofenbetrieb 60; Schmidham-

mer: Bull'scher Process 64; Dahlerus: Hochofenbetrieb in Denain 65; Lürmann: Anlage englischer und deutscher Hochöfen 67; Dürre: Hochofenindustrie Deutschlands; Klüpfel: Betriebsresultate deutscher und englischer Hochofen 68; Ringel: Hochofenanlage Friedrichshütte 91; Holzkohlenroheisen 92; Moorhead: Roheisen 94. — IV. *Eisengiesserei* 94; Herbertz: Kupolöfen; Stewart: desgl. 95; Wetter: Flammofen; Pielsticker u. Müller: Entgasen von Flusseisen *95; Hertzog: Giesshaus; Jaumain: Narben von Puddel- und Giessereiroheisen; Forquignon: Umwandlung des weissen Roheisens in schmiedbaren Guss 97; Ledebur: Saigerungserscheinungen beim Eisen 98; Zetsche: Saigerung im Martinstahl 102.

B. *Reinigung des Eisens, Stahl*. Jungck: Siemens-Martinprocess 103; Daelen: Flusseisen 106; Henderson: Puddel-, Schweiss- und Schmelzöfen; Springer: Gaspuddelofen 108; Eckardt: Gasfeuerung für Puddel-, Schweiss- und Schmelzöfen; Burch und Allen: Puddel- oder Feinofen 110; Dick und Riley: Regeneratorkammern der Flammöfen; Danks: Puddeln in Drehöfen 111; Imray: Kühlung des Puddelherdes; Chipman: Erzeugung von Flusseisen; Larsson: Einfluss des Mangans beim Eisenfrischen im Herde; Böhme: Schweissbarkeit des Eisens 112; Wedding: desgl. 113; Hill und Hupfeld: Flusseisen 115; Edwards: Reinigung des Eisens mit feuchtem Wasserstoff 116; Tunner und v. Ehrenwerth: Bessemerverfahren für kleine Betriebe; Trappen, Clapp und Griffiths: Bessemer-Retorte 118; Griffiths: Bessemeröfen; Davy: Frischkolben; Schmachtenberg: Wasserkühlung an Bessemerbirnen; Sutherland: schmiedbares Eisen; Jones: Bessemerbetrieb; Hellen und Stahlschmidt: Entphosphorung von Eisenerzen; Keil: Entphosphoren des Roheisens 119; Stöckmann: desgl.; Gresler: Herstellung von basischen Ziegeln; Stöckmann: Strontianit-Ziegel; Brand: Schmelzen von Eisen in Magnesiatiegeln 120; Cheever: Absonderung der Bestandtheile in Bessemerstahlblöcken; Ledebur: Gasausscheidungen in Stahlgüssen 121; Müller: desgl. 122; Parry: desgl. 127; Tucker: desgl. 129; Zyromski: im Flusseisen und Schmiedeeisen enthaltene Gase*; Ledebur: Theorie des Tiegelgussstahlprocesses 131; Giers: Ausgleichkammern 132; Cockerill und Cooper: desgl.; Parker: Stahlguss; Mannesmann und Glaser: Herstellung harter Arbeitsflächen 133; Whilley: Flusseisenbleche; Lucas, Spencer und Krupp: Panzerplatten; Choubley: Einfluss von Kupfer auf den Stahl; Schuchart: Bleche aus Eisen und Stahl 134; Reichel: Behandlung des Stahles bei Anfertigung von Bohrern; Tetmajer: Classification von Eisen und Stahl; Canesson und Couard: Abnutzung der Stahlschienen 140; Troilius: Bessemerschienen 141.

Mangan 141; Hampe: maassanalytische Bestimmung des Mangans; Macintosh: desgl. 145; Ledebur: vergleichende Manganbestimmungen; Gautier: Manganstahl 148; Parsons: Manganbronze 149; Stöckmann: Ferromanganfabrikation.

Kobalt und Nickel 150; Nickelerze; Nickelgrube zu Senjen; Clark: Trennung von Kobalt und Nickel; Manhès: Verarbeitung des Nickelsteines; Gilchrist und Thomas: desgl. 152; Readman und Herrenschmidt: Gewinnung von Kobalt und Nickel aus Erzen; Selve und Lotter: Herstellung von oxydfreiem Nickel; Fleitmann: Schweissung von Kobalt und Nickel 153; Dittmar: Nickeltiegel; Fleitmann: Herstellung blasenfreier Gussstücke 154; Berndorfer Metallwaarenfabrik: walzbares Nickel und Kobalt; Vandermersch: Niederschlag von Kobalt und Nickel 155; Fontaine: Vernickelung.

Aluminium und Magnesium 155; Niewerth: Herstellung von Aluminium; Frishmuth: desgl. 156; Gadsden: desgl.; Weldon: Herstellung von Aluminium und Aluminiumlegirungen 157; Webster: Aluminiumbronze; Grätzel: Herstellung von Magnesium und Aluminium *158; Fischer: desgl. 159; Braun: Herstellung von Aluminium; Seymour: desgl. 160; Niewerth: desgl.; Foote: desgl.; Walter: Herstellung von Magnesium; Bourbonze: Löthen von Aluminium; Buchner: Aluminium zur Wasserstoffentwickelung; Krouchkoll: Amalgamiren von Aluminium; Baubigny: Atomgewicht des Aluminiums 161 (vgl. S. 1317).

Kupfer 161; Göbl: Abbau der Kupferkies-Lagerstätten; Brough: Ecton-Kupfergruben; Lallemant: Kupfererzlagerstätten; Rüst: Mansfelder Kupferschiefer; Pufahl: Untersuchung von Kupferraffinat; Prescott: Kupfererz 162; Schneider: Cementkupfer aus Kiesabbränden; Priwoznik: Kupferextraction 163; Kuhn: Untersuchung von Kupfer; Akerblom: elektrolytische Bestimmung des Kupfers 165; Kölle: Raffinadkupfer 167; Ripley: Reinigung von Metallen; Bennet und Walker: Reinigung von Kupfer; Seyboth: desgl.; Pöch: elektrolytische Raffinirung des Kupfers.

Blei 168; Höfer: Erzlagerstätten; Babanek: Bleierze; Schelle: desgl.; Walker: Schlagmühle für Erze 171; Miskey: Regenerativfeuerung für Bleiöfen *171; Clark: Reduction von Metallen mittels Sonnenstrahlen 172; Emser Blei- und Silberwerk: Flugstaubkammern *172; Chenhall: Blei-Flugstaub 173; Walker: Bleiwerke; Föhr: Gewinnung von Metallen; Henrich: Verhüttung von Anglesit; Przibramer Weichblei.

Silber 174; Schelle: Aufschliessen der Erze mit Chlor *174; Reck: Silbergruben in Bolivia 175; Föhr: Bestimmungen sehr kleiner Silbermengen; Egleston: Extraction von Gold und Silber mit Natriumhyposulfit 176; Waring: Gewinnung von Silber mit unterschwefligsaurem Calcium 180; Stetefeld: Hyposulfitprocess; Rushell: desgl.; Sebillot: Verarbeitung der Erze; Cross und Wells: desgl.; Russell: Gewinnung edler Metalle 181; Keith'scher Process; Campbell Mining Company: Gold- und Silbererze 182; Huttington und Koch: desgl.; Probert: Gewinnung von Silber und Gold aus Arseneisen; Blei- und Silberhütten in den Vereinigten Staaten; Dobers und Dziegiecki: Betriebsverhältnisse der Königl. Friedrichshütte; Dougherty: Zinkentsilberung 200; Gewinnung von silberhaltigem Blei; Chatenet: Berg- und Hüttenwesen auf dem Cerro de Pasco 201; Rammelsberg: desgl.; Rösing: Silberwerk Innai 203; Rathbone und Ernst: Kufenamalgamation *203; Berthier: Silber in den Vereinigten Staaten 205; Gutzkow: Destillation des Silberamalgams *207; Pflücker: Gewinnung von Silber durch Amalgamation.

Gold 209; Gold in Krystallen; Clark: Concentrator für Waschgold; Duncan: Erzconcentrator; Bazin: Verarbeitung von Goldsand *209; Walker: Amalgamator; Bennet: desgl.; Becker: desgl.; Earhart u. A.: desgl. 210; Egleston: Goldverluste bei der Amalgamation; Molloy: Amalgamiren von Gold *210; Body: Scheidung von Metallen mit Electrolyse*; Cassel: Verarbeitung goldhaltiger Erze 211; Cassel: Lösung von Metall-Legirungen *212; Bonnet: Gewinnung von Gold und Silber; Browning: Goldchloration 213; Williams: Goldgewinnung; Bowen: goldführende Pyrite; Claudet: Kupferrohstein zur Gewinnung von Gold; Booth: Hammergarmachen von Gold.

Quecksilber 213; Kroupa: maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers; Exeli: Quecksilberhüttenwesen in Idria 214; Oriol: Quecksilbererzeugung in Almaden 215; Moreau: Quecksilbergewinnung in Almaden 216; Haupt: Quecksilbererze in Toscana 217; Randol: Quecksilberproduktion Californiens; Michaelis: Reinigung des Quecksilbers.

Zink 218; Prus: Zinkerze in Spanien; Bechevel: Zinkerze 219; Gesellschaft des Silber- und Bleibergwerkes Friedrichssegen: elektromagnetische Trennungsapparate für Zinkblende und Spatheisenstein *219; Heberle: desgl. 220; Buchanan: desgl.; Bergwerks- und Hüttengesellschaft G. v. Giesche's Erben: Rösten von Schwefelmetallen *220; Brückner: Röstofen *221; Dougall: desgl. 222; Neuendahl: Schachtofen zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink und Blei *222; Kleemann: Abfangvorrichtung für Zinköfen *223; Kosmann: Flugstaubprodukte der oberschlesischen Hüttenprocesse und deren technische Verwerthung 224; Tamm, Chenhall und Cross: Verarbeitung zinkhaltiger gemischter Erze 234; Herrmann: Darstellung von Zink auf elektrolytischem Wege; Kiliani: desgl.; L'Hote: desgl. 235; Stolba: Reinigen von Zink.

Antimon und Arsen 235; Antimon in den Vereinigten Staaten; Hering: Gewinnung von Antimon durch Sublimation 236; Berglund: Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen; Hufschmidt: desgl.; Weil: Untersuchung von Letternmetall.

Sonstige Metalle 237; Sandberger: Zinngänge; Schäffer: Tantalite; Klein-



schmidt: Zinn; Weber: Zinnindustrie Englands 238; Faure: Herstellung von Natrium; Websky: Idunium; Bowron: Titanerze; Dudley: Verarbeitung von Iridium.

Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metalle 238; Münzenabnutzung; Reinsch: Bakterien auf Geldmünzen 240; Wagner: Herstellung von Mosaik 241; Weiller: Siliciumbronze; Whiting: Phosphorbronze; Marquard: japanische Bronzen 242; Arche und Hassack: indische Bronzen und deren Patina; Steiner: Erzielung einer Naturpatina 244; Bauer und Falke: Bronze und Patina 245; Donath: Nachahmung der Patina 246; Jobbins: die festesten Bronzen; Reyer: Kupferlegirungen im Alterthum; Shaw: Legirung; Fonderie de Nickel et méteaux blancs: Gewinnung von schmiedbarem Ferronickel und Ferrokobalt; Levoir: Nickellegirungen 247; Graham: Ueberziehen von Eisen mit Blei; Hägele: Plattiren von Eisenblech; Finkener: vergoldete und versilberte Waaren 248; Wachhausen und Schmahl: Löthen von Zink, Kupfer, Messing 249; Clamer: desgl.; Müller: verzinkter Eisen- und Stahldraht; Grey: Weissblech 250; Habenicht: marmorirtes Weissblech; Verzinnungen in England und Frankreich; Reinecken: Entzinnung von Metallabfällen *250; Donath: Entzinnung von Weissblech 251; Steiner: Färben der Metalle 252; Krause: Zerstörung von Alterthümern aus Eisen; Lyte: Verrosten der Schiffsbleche; Fallot: Eisentheile mit Theeranstrich 253; Bower: Rostschutzverfahren; Arthur: schützende Ueberzüge auf Eisen 254; Schönberg: Lagermetall.

Statistik 254; Bergwerksproduktion Preussens; Bayern 255; Deutsches Reich 256; Williams: Eisenerze und Kohle 260; Leyk: Produktionskosten für Stabeisen 261; Landsberg: Blei- und Silberproduktion Deutschlands; Zinkproduktion in Europa 262; Statistik für Oesterreich; Trasenter: Statistik der Metallproduktion in den Jahren 1872 bis 1882 263; Nordamerika; Roheisenproduktion Grossbritanniens.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 265—448.)

Schwefel 265; Gluschkow: Schwefellager in Russland; Sanchez Ochoa: Schwefel aus dem Popocatepetl; Beco, Thonard und Vincent: Schwefelgewinnung in Italien; Rawes: Schwefel aus Sodarückständen u. dergl. *266; Schneider: Analyse desselben; Claus: Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff 267; Polacci: Oxydation des feuchten Schwefels 268.

Schwefligsäure und Schwefelsäure 268; Walker und Carter: Erzröstofen *269; Cresson: desgl. 270; Grillo: Röstofen *270; Hänisch und Schröder: Schwefligsäure aus Röstgasen *271; Bergwerksgesellschaft G. v. Giesche's Erben: desgl. *274; Terreil: Gewinnung von Schwefligsäure 276; Giles und Shearer: Bestimmung von Schwefligsäure; Lunge: Schwefelsäurefabrikation aus Pyrit in Amerika 277; Voelcker: desgl.; Hasenclever: deutsche Schwefelsäurefabrikation 278; Lunge: Schwefelsäure- und Sodafabrikation in England 282; Berg- und Hüttenverwaltung in Königshütte: Verarbeitung Zink haltiger Kiesabbrände 284; Lunge und Naef: Untersuchung des Bleikammerprocesses; Mactear: Vertheilung und Condensation der Gase in den Bleikammern 291; Eschellmann: Salpeterverbrauch in Schwefelsäurefabriken 296; Walsh: Gloverthurm 299; Manufacture de Javel: Einlassen der Nitrose in die Schwefelsäure; Garroway: Verfahren, um die Kammersäure zu concentriren; Bowen: Concentration der Schwefelsäure; Dougall und Walsh: desgl.; Menzies: Reinigen der Schwefelsäure 300; Lunge: Herstellung von Schwefelsäuremonohydrat; Scheurer-Kestner: Schwefelsäure aus entwässertem Gyps; Gruber: Herstellung von Schwefelsäureanhydrid; Angerstein: Apparat zur Zersetzung von Schwefelsäure 301; Mendelejew und Pawlow: Dichte der Schwefelsäure 302; Lunge: desgl.; Hamburger: Hüttenrauch und Fabrikgase.

Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff 305; Gastine: Nachweisung von Schwefelkohlenstoff; Falières: Bestimmung von Sulfocarbonaten; Gelis: desgl.; Péligot: Schwefelkohlenstoff gegen die Reblaus 306; Livache: Flüssigkeiten mit Schwefelkohlenstoff; Otto und Reuss: Arsen haltiger Schwefelwasserstoff; Kosmann: Arsen freier Schwefelwasserstoff; Miller und Opl: Schwefelwasserstoff aus Sodarückständen 307; Urquhart: Schwefelwasserstoff; Fischer: Nachweis von Schwefelwasserstoff; Smirnow: Wirkung von Schwefelwasserstoff 309.

Ammoniak 309; Tervet: Gewinnung von Ammoniak aus Kohlen; Seidler: Verarbeitung von Gaswasser; Kunheim und Comp.: Verarbeitung des Gaswassers *310; Kunath: Betriebsresultate der Ammoniakgewinnung aus Gaswasser 311; Merkens: desgl.; Duncan: Ammoniak aus Kanalwasser; Duncan: Behandlung von Sielwassern und anderen ammoniakalischen Flüssigkeiten 312; Young: Gewinnung von Ammoniak aus Sielwassern und Abwassern von Zuckerfabriken; Neumeyer, Lorenz u. Wellstein: Gewinnung von Ammoniak aus heissen Gasen 313; Lürmann: Ammoniak; Alexander: Ammoniak aus den Gasen der Hochöfen *314; Gebr. Körting: Kühlraum für Gase *316; Young und Beilby: Waschräume zur Ausscheidung der Theernebel *317; Neilson: Ammoniak *318; Addie: Ammoniak aus Gasen 319; Alexander: Ammoniak aus Hochöfen *319; Beilby: Vertheilung des Stickstoffes bei der Destillation von bituminösen Schiefern *320; Ramsey u. Young: Zersetzung des trockenen Ammoniaks durch Hitze 323; Baker: Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak; Lunge: Einwirkung von Natron, Kalk und Magnesia auf Ammoniumverbindungen 324; Breneman: Bestimmung des Ammoniaks; Pratt: desgl.; Böhmer: Giftigkeit des Rhodanammoniums.

Chlornatrium und Salinenwesen 325; Schernthanner: Salzlagerstätten; Kellner: Salzgewinnung in Sudan; Buttenstedt: Verdampfung von Salzsoole durch Sonnenstrahlen; Frasch: Verdunstung von Salzlösungen; Preussen: Statistik.

Kalisalze 325; Kalisalze in Mecklenburg; Nettekoven: Kali 326; Grüneberg: Löseapparat; Dupré: Auslaugeapparate *327; Sauerbrey: Schabevorrichtung an Salpeter- und Chlorkalium-Trockenapparaten; Vorster und Grüneberg: Verarbeitung des Kainits; Alkaliwerke: Verarbeiten von Carnallit 328; Gintl: Handelswerth der Pottaschen; Hager: Untersuchung von kohlensaurem Kalium 331.

Sodafabrikation. *α) Ammoniaksoda und Bicarbonat* 331; Strassburger und Frauenkron: Herstellung von Ammoniaksoda; Société anonyme des produits chimiques de Sud Ouest: Krystallsoda; Gaskell und Hurter: Herstellung von Natriumbicarbonat; Weldon: Ammoniaksodaprocess 333; Carey und Hurter: desgl.; Société anonyme des produits chimiques de l'Est und Maguin: Einwirkung der Kohlensäure auf die ammoniakalischen Laugen *333; Mond: Ammoniakprocess 335.

β) Leblancsoda und Sulfat 335; Herberts: Gewinnung von Glaubersalz; rotirender Sodaofen *336; Hurter: Versuch, Abgangshitze durch Anwendung von Perkin's Röhren nutzbar zu machen 337; Reidemeister: künstlicher Gay-Lussit aus Sodalaugen 339; Hasenclever: Herstellung von Sulfat 340; Mond: Soda 341; Lunge: englische Sodafabrikation 342.

γ) Sonstige Natriumsalze 345; Parnell und Lunge: Einwirkung von Nitraten auf Alkalisulfide; Parnell: Herstellung von Aetznatron; Closson: Herstellung von ätzenden Alkalien 346; Harned: Zerkleinern von ätzenden Alkalien; Cripps: Krystallisirtes Natronhydrat; Honigmann: mit Natriumhydrat gefüllte Dampfkessel; Böttger: Herstellung von Natriummonosulfid; Brügelmann: Bestimmung der unterschwefligsauren Salze 347; Hurter und Carey: Herstellung von Natriumbisulfit.

Chlor 347; Mond: Gewinnung von Salzsäure; Beckurts: Herstellung arsenfreier Salzsäure 348; Drinkwater: Selen haltige Salzsäure; Weldon: Herstellung von Chlor *348; Kraut: Chlorkalk 351; Dreyfus: Bildung des Chlorkalkes; Bauer: Chlorproben; Muspratt und Eschelmann: Herstellung von chlorsaurem Kalium 352.

Brom und Jod 353; Frank: Brom zur Desinfection *353; Sommer: Darstellung der Bromwasserstoffsäure; Loive und Weissflog: Jod und Calichemutterlaugen 354; Harvey und North: Verarbeitung Jod haltiger Mutterlaugen; Jodproduktion in den chilenischen Salpeterwerken 356; Crismer: Herstellung von Normaljodlösungen; Krutwig: Jodkalium.

Salpeter und Salpetersäure 357; Sacc: Salpeterlager; Dieulafait: Natronsalpeter von Peru und Chile; Rohrmann: Apparate zur Condensation der Salpetersäure *357; Vergiftungen durch Einathmen von Salpetrigsäure und Untersalpetersäure 358; Irving: Brandwunden durch Salpetersäure; Longi: Nachweisung von Salpetersäure; Wildt: Bestimmung der Salpetersäure *359; Wilfarth und Böhmer: Gehaltsbestimmung des Chilisalpeters 360; Hager und Longi: Reagens auf Salpetersäure 361; Longi: Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure; Mohr: Stickstoffbestimmung in salpetersauren Salzen; Green und Rideal: Bestimmung der Salpetrigsäure 362; Meldola: Prüfung auf Salpetrigsäure; Statistik.

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate 363; Remsen und Keiser: Bestimmung des Kohlenstoffes im gewöhnlichen Phosphor; Horstig: Aufarbeitung der Lahnphosphorite 364; Ljubawin: Phosphorit in Russland; de Gasparin: Phosphorsäure; Tingry: Guano von Bou Zigza; Andouard: Guano vom Cap Vert; Gilbert: Guano 365; Wedding: Phosphor im Haushalte der Natur; Hautefeuille: Phosphorsäureanhydrid; Wagner: Wirkung von Superphosphat; de Bouquet: Fällung von sauren Phosphatlösungen 366; Mond: Phosphorsäure reiches Düngemittel; Stillmann: Verarbeitung von Rohphosphaten; Dreyfus: Zurückgehen der Phosphorsäure; Scheele: Erzeugung künstlichen Düngers; Barbe: Kalkphosphat 367; Knop: Zurückgehen des Superphosphates; Stutzer: bodenlösliche Phosphorsäure 368; Mohr: Untersuchung der Superphosphate 369; Aubin: Bestimmung der Phosphorsäure; Gladding: Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten 370; Lloyd: unlösliche Phosphate; Spencer: Untersuchung von Phosphaten; König: fehlerhafte Phosphorsäurebestimmungen 371.

Sprengstoffe 371; Schröder: Herstellung von Nitroglycerin *371; Pötsch: Verarbeitung der Abfallsäure 372; Munroe: Sprenggelatine; Münch: Untersuchung von Nitroglycerin; Snyder: Dynamit 373; Gemperlé: Amidogène; Hess: Dynamit; Hess: Beobachtung der chemischen Stabilität von Explosivstoffen *374; Hess: Englische Zündschnüre; Sébert und Hugoniot: Velocimeter 375; Dupré: Dynamitsprengungen; Wakefield und Comp.: Explosion von Kollermühlen; Guttmann: Dynamitexplosion; Pichler u. Fels: Herstellung von Schwarzpulver *375; Reunert: Schiesspulver 376; Munroe: Prüfung des Schiesspulvers; Elektrische Beleuchtung von Pulverfabriken 377; Förster und Wolff: gepresste Schiessbaumwolle; Schulhof: Schiessbaumwolle; Divers und Kawakita: Constitution des Knallquecksilbers; Friederici: Fabrikation von Knallquecksilber; Gilles: Herstellung von Sprengstoffen 379; Polkinghorne: Sprengstoff; Divine: Sprengpatronen; Hannan und Mills: Herstellung von Sprengstoffen 380; Punshorn und Vizer: desgl.; Gacon: verbessertes Sprengpulver; de Castro: Sprengmittel; Turpin: Panclastite; Waffen: Lederit; Versuche mit gepresstem Pulver 381; Abbot: Wirkung von Tonite; Heyrowsky: Explosivstoffe 382; Verwendung des Schiesspulvers zu Gesteinsprengen 384; Breinlstein: Sprengmittel; englische Sprengstoff-Industrie.

Calcium-, Baryum- und Strontiumverbindungen 385; Maben: Lösung von Kalk; Bernbeck: Kalkwasser 386; Goldammer: desgl.; Wackenroder: Gewinnung von Chlorstrontium und Chlorbaryum; Urquhart u. Rowell: Verarbeitung von Cölestin; Riekes: Gewinnung von Aetzstrontian 386*; Ziomczynski: Herstellung von Strontian oder Baryt 387; Claus: Strontiumhydrat; Claus: Gewinnung von Schwefelzink und Strontiumhydrat 389; Leplay: Herstellung der Hydrate des Baryums und Strontiums; Niewerth: Verarbeitung von Cölestin 391; Moody: desgl.; Dessauer Aktien-Zuckerraffinerie; Glühöfen mit Gasfeuerung *391; Sidersky: Löschen des geglühten Strontianits.

Aluminiumverbindungen und Ultramarin 394; Darling, Gross und Förster: Herstellung von Schwefelsäure freier Thonerde; Marguerite-Delacharlonny: Hydrat des Aluminiumsulfat.

Chrom-, Eisen- und Manganverbindungen 394; Losanitsch: neues Chrommineral; Pawolleck: Bestimmung des Chroms; Peterson: Bestimmung des Chromes in Stahl 395; Atkinson: maassanalytische Bestimmung des Eisens; Crismer: Ferrisalzlösung 396; Bruel: Titrirung des Eisens; Herrenschmidt und Constable: Gewinnung von Mangan- und Kobaltoxyd; Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering: Herstellung von übermangansauren Salzen 397; Rousseau und Bruneau: Baryumpermanganat; Anger: Titrirung des Mangans; Holthoff: Bestimmung von Mangan.

Kupfer- und Quecksilberverbindungen 399; Rawson: Kupferchloridbestimmung; Gignoux: Darstellung von Kupfervitriol; Scoffern: Cuprammonium- und Zinkammonium-Verbindungen 400; Gucci: Trennung des Kupfers von Cadmium 401.

Bleiverbindungen 401; Lyte: Bleisuperoxyd; Cohn: Gewinnung von Ockerfarben 402; Roth und Sylvester: Herstellung von Bleiweiss; Gardner: desgl. *402; Bell: desgl. 404; Kirberg: Bleiweissbildung *404; Hand-Smith: Herstellung von Bleiweiss 405; Freemann: unschädliches Bleiweiss; Blyth: Blei im Trinkwasser; Martin: Bleiweissfabrikation; Kirberg: Waschapparat zur Trennung des Bleiweiss von unangegriffenem Blei *407.

Zink- und Cadmiumverbindungen 408; Glaser: Herstellung von Zinkoxyd *408; Mac Farlane und Griffith: Glühen von Schwefelzink; Moore: Nickel freies Schwefelzink; Osborne: desgl. 409; Nobbe: Wirkung von Zink, Blei und Arsen auf Pflanzen; Baumann: Zink und Schwefelzink im Boden.

Wismuth, Antimon- und Arsenverbindungen 410; Grossmann: Herstellung eines reinen Wismuthsubnitrates; Gutzeit: Prüfung auf Arsen 412; Poleck, Thümmel und Beckurts: desgl.; Schlickum und Hager: Arsen 413; Holthof: Bestimmung des Arsens; Töllner: Untersuchung des basischen Wismuthnitrates; Glaser: Reinigung von durch Arsensäure oder Arsenigsäure verunreinigte Salzlösung; Blüthe: Herstellung von arsensaurem Natrium 414.

Sauerstoff und Wasserstoff 414; Tacke: Herstellung grösserer Mengen von Sauerstoff *414; Brin: Herstellung von Sauerstoff 415; Herzog: Gewinnung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft; Berard: Herstellung von Wasserstoff; Tissandier: Wasserstoff *415; Wroblewski: Untersuchung von Wasserstoff; Olszewski: Wasserstoff 416; Mills: Siedepunkt des Wasserstoffgases; Traube: Wasserstoffhyperoxyd *416; Leeds: Bildung von Wasserstoffsuperoxyd 417; Traube: Jodreaction auf Wasserstoff 418; Hanofsky: Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Mangansalze.

Sonstige anorganisch-chemische Verbindungen 418; Wroblewski: Verflüssigung von Gasen; Olszewski: desgl. 419; Raydt: flüssige Kohlensäure 420; Grouven: Herstellung von Kohlensäure; Schröder und Lauer: desgl.; Müncke: Apparat zur Entwickelung reiner Kohlensäure *420; Baumann: Kohlenoxyd 421; Staute: Pinnoit; Hobson: Gewinnung von Borsäure 422; Bodewig: Bestimmung der Borsäure in Borosilicaten; Reketow: Löslichkeit von Lithiumcarbonat 423; Andreä: Löslichkeit verschiedener Salze.

Apparate für Laboratorien und chemische Fabriken 424; Angerstein: Probestecher für chemische Produkte 424*; Currier: Scheidetrichter *424; Meyer: Trichter über die Abdampfschalen *425; Meyer: Temperaturregulator *425; Godefroy: Druckregulator für fraktionirte Destillationen im luftverdünnten Raume *427; Lunge: Verfahren der fraktionirten Destillation zur Werthbestimmung von chemischen Produkten; Kreis: Destillation *429; Winssinger: Siederohr zur fraktionirten Destillation *433; Weigert: desgl. *434; Hart: Destillation *435; Kahlbaum: Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck; Walter: Kühler *435; Walter: Apparat zum Trocknen und Waschen von Gasen *436; Habermann: Flasche

*437; Allihn: Waschflasche *437; Müncke: Apparat zur maassanalytischen Bestimmung der Kohlensäure *438; Baur: desgl.; Loges: desgl.; Schwarz: Extractionsapparat *438; Zulkowsky: Niederschläge 439; More: Heber 440; Allihn: Filtrirtrichter *440; Schmitz: Ersatz des Chlorcalciumrohres bei Elementaranalysen *440; Mathesius: Schwefelsäure als Trockenmittel bei Elementaranalysen 441; Hoppe: Titrirapparat für Rübensäfte *441; Greiner: desgl. *442; Hübner: Pipettbürette *443; Pusch: Cylinderbürette; Martin: Beobachtung des Standes von Flüssigkeiten *443; Herles: Ablesen beim Titriren *443; Licht: Glasbüretten; Guyard: Borsäure als Normalsäure beim Titriren 444; Schmidt und Hänsch: Polarisationsinstrumente *445; Angerstein: Druckgefäss für saure Flüssigkeiten *445; de Grousilliers: Absorption von Gasen *446; Calliburcés: Abdampfung und Destillation von Flüssigkeiten 447; Egells: Verdampfapparat *447.

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

(Seite 449—613.)

Alkohole 449; Regnauld und Villejean: Reinigung des Methylalkoholes; Squibb: Absoluter Alkohol; Crismer: Nachweisung von Wasser in Alkohol, Aether und Chloroform; Herstellung von Jodäthyl 450; Biel: Jodoform; Musset: Aether; Buchner: Aether; Page: Chloral; Gladstone und Tribe: Alkohol; Vitali: Amylalkohol.

Organische Säuren 451; Waltsgott: Herstellung von Essig; Capitaine: desgl.; Wecker: Essigbilder 452; Vollmer und Wörnle: Essigspritfabrikation; Heinzelmann: Bekämpfung des Essigpilzes; Grodzki: Lakton in Holzessig; Mathieu: Holzdestillation *453; Stillwell: Werthbestimmung des essigsauren Kalkes; Weber: Bestimmung der Essigsäure 454; Göbel: Untersuchung des essigsauren Kalkes; Vogel: Erkennung freier Mineralsäure im Essig 455; Casali: Nachweise von Oxalsäure im Essig; Göring: Herstellung von Essigsäure; Michaëlis: Behandlung von Essig 456; Weigert; Darstellung von Weinsteinpräparaten; Otto: Nachweis von Kalk in Citronensäure 458; Pusch: Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure; Athenstädt: desgl.; Hart; Werthbestimmung von Brechweinstein 459; Jacobsen: Untersuchung von Benzoësäure; Böttinger: Hemlockrindegerbstoff 460; Etti: Eichenrindegerbsäure 465; Nasse: Bestimmung von Tannin; Perret: Bestimmung des Gerbsäuregehaltes 466; Guyard: desgl.; Musset; Eichenrindegerbsäuren 467; Procter: Tanninbestimmung 469; Liebermann: Quercitrin 470; Fridolin: Gerbstoffe; Ambler und Marschall: Gewinnung von Gerbsäure.

Cyanverbindungen 470; Kunheim u. Zimmermann: Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmassen; Marasse: Verwerthung der Ferrocyanverbindungen in Gasreinigungsmassen auf Rhodansalze 471; Adler: Gewinnung von Cyaniden der Alkalien und Erdalkalien *472; de Vigne: Gewinnung von Ferrocyanverbindungen 473; Willm: Cyanide und Ferrocyanide aus Trimethylamin.

Alkaloide u. dergl. 474; Rizza und Butlerow: Asaron; Redwood: Belladonnawurzeln; Gerrard: Bestimmung des Atropingehaltes; Ladenburg und Merling: Belladonnin 475; Eykman: Chelidonin; Liebermann: Chinovinverbindungen; Marcinelle: Chinarinden; Hesse: Homochinin 476; de Vry: Chininsulfat; Clermont: desgl.; Comstock und Königs: Cinchonidin; Böhm: Cholinbasen 477; Schmidt: Coffeïn; Houdes: krystallisirtes Colchicin 478; Zeisel: Colchicin; Hofmann: Coniin und Conyrin; Ladenburg: Pyridin; Ladenburg: Hyoscin 479; Naylor: Hymenodictyonin; Mylius: Juglon; Baumert: Lupinin 480; Berlinerblau: Muscarin; Eykman: Macleyin; Perger: Bestimmung des Morphiums im Opium; Beckurts:

Prüfung des salzsauren Morphiums; Eiolart: Reactionen des Morphins; Hesse: Pseudormorphin; Howard: Thebaïn; Schmidt: Herstellung von Pikrotoxin 481; Barth und Kretschy: Anamirtin; Ladenburg: Synthese des Piperidins; Oliveri und Denaro: Quassin 482; Herzig: Quercetin 483; Cech und Mauer: Santoninfabrikation; Rosoll: Saponin; Eykman: Scopoleïn; Dunstan und Short: Strychnin; Haarmann und Reimer: Herstellung von Vanillin 484.

Aetherische Oele und Harze 484; Levallois: quantitative Bestimmung der ätherischen Oele in Pflanzentheilen; Williams; ätherische Oele 485; Langbeck: Erkennung verfälschter ätherischer Oele; Naudin: Anthemen; Staats: Oel von Asarum europaeum; Kennedy: Wintergrünöl; Heppe: Cassiaöl; Renard: Harzöle; Flückiger: Carvol: Goldschmidt: Carvol 486; Heppe: Untersuchung von Pfefferminzöl; Poleck: Sassafrasöl 487; Schiff: Safrol; Hell und Wallach: Wurmsamenöl; Schimmel u. Comp.: Rosenöl aus deutschen Rosen; Takamatsa: Gewinnung des Camphers; Nägeli und Goldschmidt: Campher; Dobbie und Henderson: Drachenblut; Etti: Kino.

Aromatische Verbindungen 488; Heusser: Gewinnung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe; Hiltawski und Kahnert: Theergewinnung *488; Kendall: Benzolgehalt des Gases; Williams: Gewinnung von Benzol aus Erdölgas 489; Holland und Phillips: Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol; Hirsch: Reinigung des Naphtalins durch Sublimation *489; Meyer: Thiophen 491; Kleinert: Untersuchung der Kreosotöle 493; Ebell: Rothwerden der Karbolsäure; Vulpius: Prüfung der Karbolsäure 494; Eykman: Prüfung von Phenol; Lewinstein: Untersuchung von Xylol; Reuter: Bestimmung der drei Xylole des Steinkohlentheeres 496; Effront: Isobuytyl-o-Amidotoluol 497; Klinger und Pitschke: Oxydation von p-Toluidin; Fischer: Reagens auf Aldehyde und Ketone; Schulze: Bestimmung der Halogene in den Seitenketten aromatischer Verbindungen 499; Goldberg: Stickstoffbestimmung 500; Lunge: Titrirung von aromatischen Aminen 501; Julius: Benzidin; Anschütz: Condensation bei Kohlenwasserstoffsynthesen aus Benzol 502; Rosenstiehl und Gerber: Rosaniline; Destrem: Behandlung von Benzol mit Induktionsfunken 503; Sandmeyer: Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor; Buch: Ueberführung von Phenolen in Amine; Spindler: Nitrirungsprocess der Benzolabkömmlinge 504; Meyer und Lecco: salzsaures Phenylhydrazin; Chemische Fabrik auf Aktien; Gewinnung von Salicylsäure; Chemische Fabrik, vormals Hoffmann u. Schrötensack: desgl.; Peine: Herstellung von Zimmtaldehyd; Einhorn: Herstellung von Orthonitrobenzaldehyd 506; Nölting: Bestandtheile des Steinkohlentheeröls; Schulze: desgl. 507; Guareschi: Abkömmlinge des Naphtalins; Gräbe und Drews: Herstellung von Dinitro-β-naphtol; Levinstein: Herstellung von Naphtol 508; Jacobsen: Orthoxylol; Wislicenus: Reduction des Phtalsäureanhydrides; Blümlein: Fluoresceïne; Lackowicz: Herstellung von Benzonsäureanhydrid; Neville: Dioxytoluole 509; Benedikt: Diresorcin; Baumann: Ichthyol 511; Traub und Schärges: Theerchinolin; Berend: Dimethylchinolin; Döbner und Miller: Chinaldinbasen; Schultz: desgl.; Döbner und Miller: Homologe des Chinaldins; Fischer und Loo: Herstellung von β-Dichinolin 512; Ostermeyer und Fischer: desgl.; Claus: desgl. 513; Herzfeld: Toluchinolin; Königs und Geigy: Oxypyridinmonocarbonsäure 514; Hantzsch: Pyridin; Böttinger und Michael: Pyridinabkömmlinge; Hofmann: Reaction auf Pyridinbasen; Goldschmidt: Pyridinbasen des Steinkohlentheeres.

Organische Farbstoffe; a) *Dem Thier- und Pflanzenreiche entstammende Farbstoffe* 515; Schunck und Griffiths: Chlorophyll; Sachsse: desgl.; Tschirch: Herstellung von Chlorophyll; Kayser: Safran 518; Rosoll: Helichrysin 519; Benedikt und Hazura: Morin und Maclurin; Jackson: Curcumin 521; Dralle: Hämatoxylin und Brasilin; Wiedemann: Brasinol; Buschka: Acetylhämatoxylin; Greshoff: Bixin 522; Belohoubek: Ebenholz; Ekmann und Savigny: Farbholzextracte.

b) Theerfarbstoffe. 1) Farbstoffe der Benzolgruppe 522; Badische Anilin- und Sodafabrik: Herstellung violetter, blauer und grüner Farbstoffe der Rosanilinreihe; Dieselbe: Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzhydrolen und Umwandlung derselben in Leukobasen der Rosanilingruppe 528; Dieselbe: Auramine 531; Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: Darstellung von Aethylviolett 534; Machenhauer: Herstellung eines gelben Farbstoffes; Dittler und Comp.: Bittermandelölgrün; Fischer und Schmidt: Orthoamidomalachitgrün 535; Fischer: blaugrüne Farbstoffe 537; Fischer und Körner: Hexamethylparaleukanilin 538; Dieselben: Chrysanilin; Ever und Pick: Herstellung von Chrysanilin und anderen Farbstoffen der Phenylacridingruppe 541; Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis: Sulfosäuren des Methylviolett 543; Baum: Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Anhydride organischer Säuren auf die Halogensalze primärer, secundärer und tertiärer aromatischer Amine; Liechti und Suida: Anilinschwarz 545; Lunge und Burkhardt: Resorcin-Fluoresceïn der Maleïnsäure 549; Hjelt: Fluoresceïn der Brenzweinsäure 550; Ackermann: Aurin und Rosolsäure; Staub und Schmidt: Aurinfabrikation 551; Zulkowsky: Untersuchung der farbigen Verbindungen des Phenoles mit aromatischen Aldehyden; Reinisch: Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenol oder Resorcin 553; Brunner und Krämer: Phenolfarbstoffe 554; Traub und Hock: Resorcin und Lakmoid 556; Beyer und Kegel: Gelbe Farbstoffe; Leeds Manufacturing Company: Echurin 557; Ewer und Pick: Herstellung Schwefel haltiger Farbstoffe 558; Majert: desgl. *559; Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: Darstellung blauer, Schwefel haltiger Farbstoffe 560; Bernthsen: Herstellung Schwefel haltiger Farbstoffe; Möhlau: Herstellung orangerother Farbstoffe und Umwandlung derselben in blaue, Schwefel haltige Farbstoffe 564; Nietzki: Methylenblausynthese 565; Meyer: Bestimmung von Schwefel und Stickstoff 566; Odernheimer: Laubenheimer'sche Reaction.

2) Indigofarbstoffe 566; Meyer: Darstellung substituirter Isatine und Ueberführung derselben in substituirten Indigo; Farbenfabrik vorm. F. Bayer u. Comp.: Herstellung von Isatinen 567; Wolff: Werthbestimmung verschiedener Indigosorten 568; Lee: Prüfung des Indigos 569; Bonoff: desgl.; Morgan: Orthonitrozimmtsäure; Gnehm: Chlorindigo; Alexejew: Struktur des Indigoblaus 570; Lipp: methylirte Indole; Bayer: Darstellung des Indigos.

3) Chinolin- und Pyridinfarbstoffe 571; Badische Anilin- und Sodafabrik: Darstellung von Methyläther und Paraoxychinolin 572; Farbwerke (vorm. Meister, Lucius u. Brüning): Chinophtalon und die Darstellung von Oxychinolinen 573; Dieselben: Alkylirung der Oxyhydromethylchinoline 574; Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation: Chinaldin 575; Majert: Chinaldinfarbstoff 576; Knorr: Chinolinabkömmlinge, deren Pyridinkern hydroxylirt ist 577; Jacobsen: Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen 578; Knorr: Methyloxychinizin 579; Fischer und Renouf: Kairin und Azofarbstoff 581; Nölting und Collin: Pyridinfarbstoff 582; Oechsner Coninck: Pyridinbasen; Hoogewerff und van Dorp: Chinolin- und Lepidinalkyljodid.

4) Azofarbstoffe 583; Möhlau: Diazoverbindungen, Société anonyme de Matières colorantes de St. Denis: Azofarbstoffe 584; Nietzki: desgl.; Witt: Induline 585; Möhlau: Indophenole 586; Nölting: Neutralfarben; Casella und Comp.: Darstellung von Indophenol 587; Farbenfabrik vorm. Bayer und Comp.: Sulfosäuren des Benzidins 588; Paul: Darstellung brauner und rother Farbstoffe 589; Brunner und Krämer: Herstellung von Azoresorcin 591; Griess: Amidodiazobenzoesäure; Bamberger: gemischte Azoverbindungen 593; Grevingk: gelbbraune Farbstoffe; Liebermann und v. Kostanecki: Phenylazoresorcin 593; Direktion des Vereins chemischer Fabriken: Naphtolsulfosäure 594; Dahl u. Comp.: Verarbeitung von Naphtolsulfosäuren zu Azofarbstoffen 595; Dieselben: Naphtylaminmonosulfosäure; Freund: Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidonaphtalinsulfo-

säure 597; Schultz: Xylol-azo-β-naphtolsulfosäure 598; Böttiger: Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl 599; Farbenfabriken vorm. Bayer u. Comp.: rothe Farbstoffe aus Diazonaphtalinmonosulfosäure 601; Vignon: desgl.; Meldola: Amidobenzolazodimethylanilin; Stebbins: Spectren der Azofarbstoffe; Gräbe: Stickstoffprüfung in Azofarbstoffen.

5) Naphtalinfarbstoffe 602; Flessa: Gewinnung von Pentabromnaphtol; Farbenfabrik vorm. Brönner: Naphtolfabrikation; Farbenfabriken vorm. Bayer u. Comp.: Monosulfosäuren des β-Naphtols 603; Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Gans u. Comp.: Naphtolfarbstoff 604; Levinstein: rothe Azofarbstoffe 605; Meldola: Dibromnaphtol; Gräbe und Zschokke: Thiophtalsäureanhydrid 606; Grässler: Verwerthung Anilin haltiger Abwasser.

6) Anthracenfarbstoffe 607; Gräbe: Antrachinolin; Majert: Anthrachinonchinolin; Claus und Liebermann: Nitroanthrachinonsulfosäure 609; Liebermann und Glock: Herstellung von Anthrachinoncarbonsäure; Lifschütz: Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroantrachinon 610; Dralle: Purpurin 611; Scheurer: Geschichte des Alizarinblau; Bourcart: Trioxyanthrachinon.

c) *Sonstige organische Farbstoffe* 611; Ciamician und Silber: Pyrrolfarbstoff; Meyer: Pyrrolfarbstoff 612; Prochoroff u. Miller: Herstellung von Kanarin; Markownikow und Schmid: desgl. 613; Goppelsröder: Persulfocyan durch Electrolyse; Lidow: desgl.; Mukharji: Piuri; Longmore: Farbstoffe des Baumwollsamenöles.

IV. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

(Seite 614—725.)

A. Glasfabrikation 614; Benrath: Geschichte des Glases; Ruthenberg und Paulsen: Glasanalyse; Friedrich: altdeutsche Gläser 616; Lunge und Gottstein: englisches Flaschenglas; Siemens: Glasschmelzöfen zur ununterbrochenen Raffinirung der Glasmasse *617; Schön: Kühlen von Glaswannen; Stumpf: Schmelzofen für Glas, Eisen u. dgl. *618; Marmol: Gefäss zum Giessen von Glas 619; Dralle: Glasschmelzöfen; Hirsch u. Bedrich: Streckofen mit Gasfeuerung *619; Petersson: Bügelhölzer zum Glätten des Glases; Appert: Anwendung von Pressluft im Glashüttenbetriebe *620; Stumpf: Formen von Flaschenmundstücken 622; Pohl: Flaschenverschluss 623; Weiskopf u. Comp.: Herstellung eines Marmor oder Jaspis ähnlichen Glases; Schmitt: Herstellung eines dauerhaften Silberglanzes 624; Schierholz: Verzieren von Glas; Fitch: Herstellung von Emailverzierungen auf Glaswaaren; Feix: Ueberziehung von Glas mit Metallen; Rönneberg: venetianische Filigrangläser; Schulze-Berge: Glasätzung 625; Grosse: Vereinigung eines gefärbten und erweichten Glases mit flüssigem Glase; Trautmann: Zuckerhüte aus Glas; Holley: Schleifen von Linsen 626; Kreusler und Henzold: alkalische Reaction des Glases; Boolig, Cooper und Eggers: Schlechtes Glas 627; Weber: Thermometerglas 628; Tuma: Blei haltige Glaswolle; Gray: elektrischer Leitungswiderstand des Glases; Warburg: Elektrolyse des festen Glases; Bunte Glasfenster; Swan: Einschmelzen der Poldrähte in Glas 629.

B. Thonindustrie 630; Adler: Geschichtliches; Jännicke: Geschichte des Porzellans in Europa und Keramik der Griechen; Bischof: China Clay; Becker: Feldspath; Kosmann: plastischer feuerfester Schieferletten 631; Holthof: Aufschliessen von Silicaten; Hazard: Bestimmung des Quarzes in Gesteinen 632; Tetmajer: Kalk im Ziegelthon; Olschewsky: Beurtheilung der Thone 633; Kramer: Maschine zum Schlämmen und Reinigen von Thon 634; Ziegelmaschinen; Magowan: Pressen von Thonwaaren; Dor: Herstellung von Schmelztiegeln *634; Netzsch: Anfertigung eines Tellers; Faure: Schablonen zum Abdrehen von Tellern 635; Lauth: Giessverfahren

des Thones in Gypsformen; Villeroy: Formen für Porzellan; Herstellung von Porzellanknöpfen; Morgenroth: marmorähnliches Porzellan 637; Elfenbeinporzellan 638; Burghardt: Brennofen für Thonwaaren 639; Haas: Töpferbrennofen *639; Augustin: Muffelofen *640; Arnold: deutscher Ziegelofen 641; Rasch: Kammeröfen; Mendheim: Gasbrennöfen *641; Kaltwasser: Brennen von Verblendsteinen und Terracotten *643; Hetschold: Brennöfen *645; Hütte: Flammöfen; Fliesen: Kanalofen; Danneberg: Gaskammeröfen mit aufsteigender Flamme; Schlegel: Gaskammerofen; Derselbe: Kanalöfen *646; Eckhardt: Ringöfen *646; Gliot: Zwischenwände zur Theilung des Ringofens; Hertrampf: Ringöfen *647; Emmel: Ringofen mit Gasheizung *648; Rost: Feldringofen 649; Hädrich: Ringofen mit ständiger Heizwand 650; Jahn und Schüler: Ringofen zum Brennen von Dachziegeln *650; Siehmon: Schmauchvorrichtung bei Ringöfen; Rühne: Trockenkammern auf Ringöfen *651; Cohrs: desgl.; Hoffmann: desgl. 652; Lacroix: tragbarer Ofen zum Einbrennen von Glasurfarben *652; Deutscher Verein für Fabrikation von Ziegeln: Brennstoffverbrauch bei verschiedenen Ofenconstructionen; Schumacher: Weissbrennen der Thonwaaren 653; Seiler: Herstellung von dunkelbraunem Steinzeug 657; Heinecke: Herstellung von Glasuren; Schumacher: Glasurabspringen beim Steingute 659; Seger: Einfluss der Schwefelsäure auf Glasuren 661; Schumacher: Einwirkung des Schwefels beim Steingutbrennen 663; Seger: Untersuchung über Glasuren; Derselbe: chinesisches Scharffeuerroth 682; Lauth: desgl. 683; Fleck: Beurtheilung bleihaltiger Glasuren; Emmerson-Reinolds: Ueberzug von Bleiglanz auf Porzellan; Schönau: Erzeugung einer matten Vergoldung auf Porzellangegenständen 684; Ilmenauer Porzellanfabrik: Verzierung von Porzellan; Schierholz: Emailfarben; Wasum: Verhalten der erdbasischen feuerfesten Materialien gegen die im Hüttenbetriebe vorkommenden Einflüsse; Olschewsky: Verwitterung von Verblendsteinen 686; March: die bei Terracotten auftretenden Zerstörungen 688; Braun: frostbeständige Steine; Tetmajer: Frostbeständigkeit 689; Patrize: Bakterien in Ziegelsteinen; Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsmethoden: Schottauer Klinker.

C. Cement 691; Roth: Herstellung von Cement; Heintzel: Verfahren, um Cement langsamer bindend zu machen; Lesley: Herstellung von Portlandcement; Morbitzer: basische Futter für Cementöfen; Dietzsch: Cementbrennöfen *692; Tetmajer: desgl. 693; Lechatelier: Verhalten der Cemente zu Wasser 695; Landrin: Wesen der Cementhärtung; Perrodil: Cementerhärtung 696; Böhme: Cementproben 698; Untersuchung hydraulischer Bindemittel; Prüfungsvorschriften für Cement in Amerika 699; Schott: Cementprüfung *701; Morrison: Zerreissapparat 703; Dyckerhoff: Werthmesser für verschiedenartige hydraulische Bindemittel; Michaelis: Prüfung von Portlandcement 704; Böhme und Dyckerhoff: Zumischung minder werthiger Stoffe zum Portlandcemente 705; Fresenius: Untersuchung von Cement 707; Schumann: Bestimmung des Eigengewichtes *707; Weber und Heintzel: Cementfälschung 710; Tetmajer: Wirkung der Zumischmittel auf Portlandcement 711; Erdmenger: Magnesiacement 712; Borsari: Cementfässer; Jonath: Cementtafel; Koch und Adamy: Verfahren, um Cement für stereochromatische Bemalung tauglich zu machen 713.

D. Kalk, Mörtel, Gyps und künstliche Steine 714; Schott: Kalkbrennofen *714; Leseigneur: Kalkofen 715; Gintl: Sublimat aus Kalköfen; Delbrück: Kalkbrennen in Ringöfen 716; Steinmann: Kalköfen mit Gasfeuerung; Wackernie: Kalklöschapparat; Niedermayer: Mörtel und Beton; Mothes: Zusammensetzung von frischem und altem Kalkmörtel; Frühling: Prüfung von Kalkmörtel; Dittmar: Festigkeit von Kalkmörtel 717; Bosse: Puzzolancement; Bielenberg: hydraulische Mörtel; Bömches: Verhalten hydraulischer Bindemittel im Meerwasser; Brunner: säurefester Kamin 718; Otto, Heintz u. A.: feuerfestes Mauerwerk; Hänschke u. Comp.: Gypsbrennofen; Heinemann: Härten und Färben von Gyps 719; Reichardt: Phosphorsäure im Gyps; Foy: französischer Gyps; Journet: schwefel-

saures Calcium; Gottschaldt: Tripolith; Böhm: Tripolith 720; Schumacher: nachgemachte Terracottwaaren; Gilman: Thon aus Wärmeschutzmasse; Lynch: desgl.; Pannertz: Schleifpulver aus Porzellan 721; Hemmerling: Herstellung von Fliesen; Duryee und Clark: feuerfeste glasirte Ueberzüge für Oefen; Walker: Kunststeine; Nagel: feuerfeste Platten; Thieben: Schreibtafeln 722; Ribbach: Ueberzugsmasse für Fussböden; Hess: Ersatz für Smirgel; Zische: Feilen; Mann: Messerputzsteine; Shepherd und Gallup: künstliche Steine 723; Rachner: Stuckornamente; Zuber: künstliche Steine; Murjahn: feuerfestes Baumaterial; Böhm: desgl.; Bleininger: Bausteine; Zernikow: Kunstsandstein; Waterhouse: Herstellung von Tiegeln; Michelet und Tescher: Tränken von Steinen; Faure und Kessler: Härten von Kalkstein; Durkes: Edelsteine 724; Pettenkofer: Reinigen von Marmor; Böhme: Untersuchung von Schiefer 725; Herhold: Smirgel; Hartig: Specksteinbrenner; Reuter: Verfahren, um Sandstein vor Verwitterung zu schützen.

V. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

(Seite 726—1087.)

Mehl und Brod 726; Nobbe: Untersuchung von Weizenmehl; Girard: Bestandtheile des Weizenkornes; Bolland: Feuchtigkeit im Mehle 727; Möller: Mikroskopie der Cerealien; Wittmack: Untersuchung von Roggen- und Weizenmehl 728; Clotworthy: Backpulver; Marcano: Gährung des Brodteiges; Fischer und Linke: Backofen *728; Hilke: Etagen-Backöfen; Seidel: Backöfen mit Unterfeuerung *729; Wikart: Backofen 730; Jäger und Grove: Backöfen 730; Roth: Backofenfeuerung *731; Lenz: Untersuchung von Soldatenbrod.

Stärke 733; Kette: Stärkegehalt der Kartoffeln; Dehérain: Salpeterdüngung; Märcker und Paulsen: Kartoffelanbauversuche; Wollny: Kartoffelkultur; Saare: Reife der Kartoffeln; Kartoffelernte; Uhlandt: Walzenmühle für Stärkegut *734; Saare: Verschleimen der Stärkesiebe 735; Derselbe: Bestimmung der Ausbeute einer Stärkefabrik; Schnaub: Reiben 736; Fischer: Abwässern von Stärke; Maiche: Trocknen von Stärke; Polson: desgl.; Fliessbach: Verzuckerung der Pülpe; Kappers: Fruchtwasser der Kartoffeln 737; Kette und Saare: desgl.; Dammann: Weizenschalenverwerthung 738; Rehwald: Gewinnung des Klebers bei der Weizenstärkefabrikation; Saare: Bestimmung des Wassergehaltes in der Kartoffelstärke 739; Bondonneau: Trockensubstanzbestimmung in Stärke 740; Saare: desgl. 741; Bruckner: chemische Beschaffenheit der Stärkekörner; Schubert: Verhalten des Stärkekornes beim Erhitzen 742; Michael: Stärkeuntersuchung 743; Günther: Stärkeausbeute der Kartoffeln *743; Sullivan: Bestimmung der Stärke in Körnerfrüchten 744; Kalt: desgl. 745.

Zucker. 1. *Stärkezucker* 745; Soxhlet: Stärkezuckerfabrikation; Ross: krystallisirtes Traubenzuckerhydrat 749; Kayler: Herstellung des Stärkezuckers 750; Landry: Verzuckerung der Stärke; Barker: amerikanische Stärkezuckerfabriken; Tollens: specifische Drehung der wasserfreien Dextrose; Sieben: Zusammensetzung des Stärkezuckersyrups 751; Habermann und Hönig: Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf Zuckerarten 757; Fischer: Dextrose und Phenylhydrazin 758; Schmitt und Cobenzl: Zusammensetzung des im käuflichen Stärkezucker enthaltenen unvergährbaren Stoffes 759.

2. *Rübenzucker* 762; Rübenbau; Coldewe und Schönjahn: Keimapparat *762; Sempotowski und Märcker: Keimfähigkeit des Rübensamens *762; Hollrung: desgl. 765; Beseler: Abfall des Zuckerrübensamens 766; Marek: zuckerreiche Rübe 767; Pellet und Lavandier: Einfluss der Pflanzenentfernung auf die Ernte 768; Dehérain und Märcker: Anbauversuche; Dünger für

Zuckerrüben; Wagner: Zuckerrübendüngung; Gerland u. A.: Kulturversuche mit Zuckerüben 769; Bode: Beziehungen zwischen Düngung und Zusammensetzung der Zuckerrüben; Corenwinder und Girard: Bildung des Zuckers in der Rübe 770; Girard: Rübennematoden in Frankreich 771; Römer: Vertilgung der Nematoden; Kühn und Märcker: desgl.; Barbieri: Zuckerrübenbau in Italien; Vibrans und Briem: Aufbewahrung der Rüben; — Saftgewinnung; Wallner: Rübenwaschmaschine *771; Rassmuss: Rübenschwemmen 772; Lehnartz: Waschcylinder; Hennezel: Waschmaschine; Bokelberg und Sierig: Trockenapparat; Rübenschneidemaschinen; Fölsche: Schnitzelschwemmen; Pokorny: Diffusionsbatterie *773; Humboldt: Diffuseursiebe 774; Mayer-Kriz: Diffusionsschlitzensiebe; Bolzano: Diffusionsbatterie; Skoda: Diffuseur *774; Leyser: Entluftungsapparat; Streicher: Druckvermehrer für Auslaugebatterien 775; Divis: elektrischer Diffusionszähler; Farkac: Abziehen von Rohsaft aus der Diffusionsbatterie; Remy: Schnitzelpresse; Liebscher: Aufbewahrung der Rübenschnitzel; Märcker: Trocknen der Schnitzel; Hellriegel und Wilfarth: Haltbarkeit getrockneter ausgelaugter Schnitzel 776; Märcker: Fütterungsversuche mit getrockneten Diffusionsrückständen; Trobach: Gewinnung des Zuckers durch Alkohol 777; Scheibler: desgl.; — Saftreinigung; Manoury: Reinigung des Saftes; Boury und Provins: desgl. 778; Cizek: Behandlung der Rübensäfte mit Kalk; Cerny: Schlammpressen; Licht: Saturation der Rübensäfte *779; Görz: Apparat zur ununterbrochenen Scheidung und Saturation der Rübensäfte *779; Steimmig: desgl. 780; Volter: Entschlammen saturirter Rübensäfte; Willcox: Saftreinigung 781; Kleemann: Reinigen der Säfte mit Braunkohle; Schott: desgl. mit phosphorsaurem Kalk oder Kaliwasserglas; Eachran: desgl. mit Manganoxydul; Gans: desgl. mit Thonerdehydrat 782; Fritsche: Reinigung der Rübensäfte mit Thon; Gauchy: desgl. mit Chlorzink; Jünemann: desgl. mit Magnesiumhydrat; Otto: Vorfilter *782; Vibrans: Saftfilter 783; Licht: desgl.; Schulze: Druckgefäss 784; Pröber: Meldeapparat für Saftdruckgefässe; Hertel: Filterpressen; Blancke: Filterpressenverschluss; Wegelin und Hübner: Entluftungsventil *785; Puvrez: Filtrirapparat; Hulwa: Rinnenfilter *786; Perret: Schwammfilter 787; Vonhof: Uebersteigfilter *787; Leupold: Schleuder zum Filtriren; Trivier: Filtrirapparat für Zuckersäfte; Pöleke u. A.: Verwendung der Schwefligsäure 788; Bittmann: Knochenkohle und Schwefligsäure; Eissfeldt: desgl.; Batut: Wirkung der Schwefligsäure auf Rübensaft 789; Höpfner: desgl.; Bodenbender: Verhalten der sogen. geschwefelten Zucker beim Lagern; Degener und Görz: desgl. 791; Bodenbender: Knochenkohlefiltration 792; Crispo: Behandlung der Syrupe mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure 793; Reinigung der Rübensäfte mit Elektricität; — Verdampfung; Liebe: Vacuumapparate *793; Görz: desgl. *794; Ilges: desgl. 795; Rothe: Verdampfapparat mit liegenden Heizröhren *795; Rath: Verdampfapparat 797; Mik: Vacuumapparat; Dujardin und Deeley: desgl.; Leclercq: Aufsatzhaube; Pröber: Saftfänger; Mayer u. A.: Schleuderapparate; Siegert und Haesendonck: Decken des Zuckers; Bock und Stade: Raffinerie; Briem: Betrieb einer Raffinerie; Pechnik: Raffiniren von Rohzucker 801; Lippmann: unbestimmbare Verluste in Zuckerraffinerien 803; Scheibler: Deckverfahren für Zuckerbrode; Kröger: Kandiszucker; Stillmann: Bleichen von Zucker; Melassenentzuckerung; Braunschweigische Maschinenbau-Anstalt: Ausscheidungsverfahren; Bärthlein: desgl. 807; Lippmann, Trost und Schöttler: desgl. *812; Harpenrath: Verarbeitung der Melasse mit Dolomit 815; Stutzer: Fällungsverfahren 816; Nugues und Denimal: Verarbeitung von Melasse 819; Boivin und Loiseau: desgl. *819; Scheibler: Verarbeitung von Melassen und Syrupen mittels Strontian 821; Stuckenberg: Herstellung von Strontianzucker 822; Lebaudy: Zuckergewinnung aus Melasse mittels Strontian *823; Daigeler: Entzuckerung der Melasse mittels Strontian *824; Hüttgen: Osmoseapparate 838; Dureaus: Osmose mit Chlorammonium; Cuisinier: Kalkosmose 839; Scholvien: Reinigung von Melassekalklösungen

durch Osmose; Kasalowsky: Osmoseapparate; Höltken: Erwärmen von Osmosewasser; Felcmann: Regulator bei der Osmose; Daix: Osmoseapparat mit richtiger Arbeitswirkung; Leplay: Controlle des Osmoseverfahrens 840; Propfe: Verarbeitung der bei der Melasseentzuckerung erhaltenen Laugen 842; Untersuchungsmethoden; Briem: Probe vom Rübenfelde; Reuss: Bestimmung des Schmutzes an Rüben und Kartoffeln *843; Suckow u. Comp.: Rübenmühle; Untersuchung der Rüben *844; Ankauf nach Gehalt; Pellet: Bestimmung des Zuckers in der Rübe *845; Stockbridge: desgl. 848; Sachs: Bestimmung des Saftcoefficienten der Zuckerrübe 853; Stammer: Alkoholbreipolarisation 855; Schmidt und Hänsch: Beobachtungen mit dem Polarisationsinstrumente 856; Landolt: Natriumlampe für Polarisationsapparate *857; Trannin: Saccharimeter *858; Allary: Halbschatten-Saccharimeter 859; Tollens: specifische Drehung des Rohrzuckers; Dupont: Analyse zuckerhaltiger Flüssigkeiten 861; Sachs: Einfluss des Bleiessigs auf die Zuckerbestimmungen; Degener: desgl. 862; Weikert: Reinheit in Rübensäften *862; Bodenbender: Wassergehalt des Zuckers 865; Lippmann und Scheibler: Untersuchung von Rübenmelasse 866; Bodenbender: Ermittelung des Invertzuckers im Rohzucker; Herzfeld: desgl. 867; Gubbe: Drehungsvermögen des Invertzuckers 869; Lehmann: Reductionsvermögen des Invertzuckers und der Lävulose 872; Herzfeld: Drehungsvermögen der Lävulose 876; Scheibler-Stammer 878; Görz: Messgefässe mit einstellbarer Skale *878; Fischer und Stiehl: Apparat, um das specifische Gewicht fortlaufend zu bestimmen *881; Hulwa: desgl. 882.

3. *Sonstige Zuckerarten* 882; Knop: Pilzkrankheit des Zuckerrohres; Blandin: Verarbeitung des Zuckerrohres 883; Ekman: desgl.; Zuckerfabrik auf Java: Resultate einiger Centralfabriken auf Aktien zu Martinique; Szechenyi: Anbauversuch mit Sorghum; — Statistik 887; Produktion und Besteuerung des inländischen Rübenzuckers, sowie Einfuhr und Ausfuhr von Zucker im deutschen Zollgebiete; Böhmen 913; Frankreich; Russland 916; Italien 917; Grossbritannien.

Die Gährungsgewerbe. A. *Gährung und Hefe* 918; Brefeld und Rees: Hefepilze; Kny: Zelltheilungen 919; Hansen: Moniliahefe; Hayduck: Veränderungen der Hefe bei fortgesetztem Verbrauch in der Brauerei 922; Lintner: Stickstoffaufnahme durch die Hefe bei der Gährung 925; Delbrück: Zuckergehalt der Presshefenmaischen 927; Balke: Hefetrübung; Pommer und Ebell: Wasserstoffsuperoxyd und Gährung; Weingärtner: desgl. 928; Schrohe: Presshefe; Asmussen, Petersen und Pohl: Waschen und Sortiren der Hefe; Claudon: Gewinnung von Hefe; Partenheimer: Kunsthefe ohne Malz; Hayduck: Malzkeime in der Hefenfabrikation 929; Reihlen: Gährfaser; Delbrück: Bitterstoffe zu der Bereitung von Kunsthefe; Wurm: Einfluss des Wassers auf die Gährung 930; Francke: Fehler in der Presshefefabrikation; Moscicki: Schlempe für Presshefefabriken; Skora: Schaumgährung; Koelitz: Gährkraft von Hefe *931; Meyer: Beurtheilung der Hefe; Meissl: Prüfung der Hefe auf Gährkraft; Hansen und Jörgensen: Prüfung der Hefe 932.

B. *Wein* 932; Nobbe: Samen des Weinstockes; Starck: Reblaus in Weinpflanzungen; Tieghem: Pourridié 933; Perret: Alkoholgährung des Mostes mit den Trestern *933; Müller: Gährung des Mostes 934; Rommier; Weinhefe 935; Mach: Wasserstoffsuperoxyd in der Kellerwirthschaft; Nessler: Einschwefeln von Wein; Scheinert und Nicolai: Hefenabsonderung bei der Schaumweinfabrikation; Maumené: Mangan im Wein; Nessler: trübe neue Weine; Senderens: Erhitzen von Rothwein 937; Moritz: Inversion des Rohrzuckers im Wein; Nessler und Barth: Glycerinbestimmung in Weinen; Medicus: Prüfung der Weine auf Rohrzucker 938; Jay: Weinfärbmittel; Amthor: Weinfärben 939; Nessler und Barth: Bestimmung des Fuchsins im Rothwein; Kayser: Prüfung der Weine auf Fuchsine und Bestimmung der Weinsäure 943; Jay: Weinextract 946; Amagat: Extractgehalt von Wein; La Source: Gypsen des Weines; Gibertini: desgl.;

Schäfer: Mostuntersuchung; Klingenberg: Analysen von reinen Saarweinen; Klinger: württembergische Weine 947; Amthor: Elsass-Lothringer Naturweine; Kayser: Chemie des Weines 948; Kayser, Nessler und Medicus: Beurtheilung von Weinanalysen; Beschlüsse der Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines; Barth und Borgmann: Weinanalyse 957; Egger: Weinuntersuchung; Moritz: Zusammensetzung des Mostes.

C. *Bierbrauerei* 958; Gerste und Malz; Märcker: Braugerste; Johannsen: Endosperm der Gerste 959; Grönlund: mehlige Gerste; Reinke: Gersteuntersuchung 960; Schwarz: Stärkebestimmung; Balke: Analysen von Gerste und Malz; Marx: Zusammensetzung von Gersten verschiedener Länder 962; Hannover: dänische Gerste; Behrend und Stürcke: Chemie des Mälzungsprocesses 963; Chodounsky: Farbe des Malzes 968; Lintner: pneumatische Mälzerei; Riebe: Gerstenquellstock 969; Bothner: Nebelapparat für Malztennen 970; Müller: Keimapparat; Malzdarren; Holzner: Darrconstructionen; Delbrück: Darren; Ulrich: Malzdarre; Krüzner: Malzfabrik in Chicago; Göger: Vordarre; Galland: pneumatische Mälzerei; Frohberg: Grünmalzsortirmaschine; Ott: Wasserbestimmung im Malz 971; Riebe: Waschen des Malzes 972; Schwarz, Hayduck und Baswitz: Malzkeime als hefenstärkendes Mittel; Lintner: Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes 974; Hopfen 975; Heijak: Hopfendarre; Davies: Trocknen und Auflockern des Hopfens; Schuster: Beseitigung der überschüssigen Schwefligsäure in Hopfendarren; Hünerkopf und Rutschmann: Trockenapparate; Steinecker: Hopfenkochkessel *975; Kempe: Hopfen 977; Forster: Hopfenöl 978; Gfall: Hopfenverarbeitung; Braungart: Mehlgehalt der Hopfensorten; Bungener: Hopfenbittersäure; Brauerei; Kokosinski: Mahlapparat für geschrotenes Malz 980; Ehrhardt: Maischen; Lintner: bayerisches Decoctionsverfahren; Schneider: Maischprocess 981; Schwarz: Maischverfahren; Derselbe: Stärkezucker zu Bier 982; Jeschek: pneumatische Sudhausanlage; Krandauer: Mittheilungen aus der Brauerei Weihenstephan; Balke: aus norddeutschen Malzen hergestellte gehopfte Würzen 985; Zimmer: Sud- und Kühlverfahren 988; Farnkopf: desgl.; Balke: desgl.; Bungener und Fries: stickstoffhaltige Verbindungen in Gerste, Malz und Bierwürzen 993; Hayduck: Stickstoffverbindungen im fertigen Biere 996; Salomon: Einfluss der Phosphate auf die Gährung; Hefe und Gährung in der Brauerei; Schmahl: Fasspichapparat; Kunheim und Raydt: Abziehen des Bieres aus den Lagerfässern mit Kohlensäure; Boldt und Vogel: Pasteurisirapparate *997; Grauel u. A.: desgl.; Schwarz: Conservirung des Bieres mit Salicylsäure 998; Holzner: Salicylsäure im Bier; Vogel; Süssholzpulver in der Brauerei; Kofent 999; Holzner: bayerische Brauindustrie; Schwarz und Michel: Glutintrübung; Teltscher: Champagnerbier 1000; Untersuchung. Vereinbarungen bayerischer Vertreter der angewandten Chemie über die Untersuchung und Beurtheilung von Bier; Holzner: Bieruntersuchungen für polizeiliche und strafrechtliche Zwecke 1003; Kleinert: halymetrische Methode 1006; Zetterlund: Bieranalysen 1007; Heinzelmann: Nachweisung von Salicylsäure im Bier; Reim: Beziehungen der Malzextractausbeuten, erhalten nach der Proportionalitäts- und nach der 2-Filtratsmethode; Ott: saure Reaction eines Bieres 1008; — Bestand der Bier- und Essigbrauereien im Deutschen Reichssteuergebiete 1009.

Spiritus 1012; Reinke: Maischmaterialien; Goslich: Dampfeinströmung im Dämpfer 1013; Lawrence: Zerkleinerung der Maische; Rath: Maisch- und Zerkleinerungsapparat 1014; Pzillas: Vormaischbottich; Lankow: Zerkleinerungsapparat *1014; Gaul und Hoffmann: desgl. *1015; Hall: Ausblasevorrichtung *1015; Wösler: Zerkleinerungsapparat *1016; Hampel: Maisch- und Kühlapparat *1017; Hentschel: Spiral-Maischkühlapparate *1018; Stenglein: desgl.; Klinkhardt: Maischmühle 1019; Stenglein: Dämpfen von Roggen und Kartoffeln; Märcker: ausgewaschene Gerste; Zumaischen von Lupinen und Erbsen 1020; Schmidt: Verarbeitung

von Reis: Bäuml: Maischverfahren mit Maismalz; Delbrück: Dämpfprocess 1021; Behrend: Veränderungen, welche die Proteinstoffe verschiedener Körnerfrüchte und der Kartoffeln beim Dämpfen unter Hochdruck erfahren; Zimmer: Maischverfahren 1026; Wery: Gegenstromröhrenkühler; Pfeiffert: Kühlapparat *1027; Wittelshöfer: Kühlbottiche; Delbrück: Brennstoffverbrauch in Brennereien; Mann: Schaumgährung; Wittelshöfer: Hefenführung; Kruis: Schnellgährung 1028; Marix: Destillationsapparate *1028; Lawrence: Destillirapparate und Kühler *1028; Wulff und Stelzner: Destillirapparate 1029; Wagener: Rectificationscolonnen *1030; Claes: Läuterungsapparate; Dönitz: Wärmebedarf der ununterbrochenen Destillation; Squire: Herstellung von Alkohol; Paucksch: Lagerhaus für Spiritus; Bauer: Spiritusfiltrirapparat; Fritsche: Spiritus-Mess- und Controlapparat *1031; Mecus und Heinzelmann: Filtriren der Schlempe 1032; Hecksteden und Salzmann: Maischdestillirapparat; Kux: Vacuumapparat zum Entwässern von Schlempe; Lunge, Meyer und Schulze: Bestimmung des Fuselöles im Spiritus; Röse: desgl. *1033; Statistik 1036.

Honig 1042; Müllenhoff: Ameisensäure im Honig; Bishop: Honigproben 1043; Amthor: Waldhonige; Lenz: Honiganalysen; Sieben: Untersuchung von echtem Bienenhonig.

Milch, Butter und Käse 1050; Schrodt und Andouard: Verfütterung eingesäuerter Rübenschnitzel an Milchkühe; Hueppe: Zersetzung der Milch durch Mikroorganismen; Schrodt: Aschen von Kuhmilch 1053; Schröder: Contraction der frischen Milch; Selbach: Küchenmilchwaage *1053; Pile: Laktometer; Peter: Laktobutyrometer; Gerber: Cremometer; Liebermann: Milchfettbestimmungen 1054; Sambuc: Wasserzusatz zu Milch; Vieth: desgl.; Ministerialverfügung vom 28. Januar d. J., betreffend die Regelung des Verkehrs mit Milch in Preussen; Lawrence: Milch mit Fettstoffen anzureichern 1057; Löflund: Milchconserve; Fleischmann: pasteurisirte Milch 1058; Merz und Dietsch: condensirte Milch; Maben: desgl.; Vieth: condensirte Stutenmilch; Gerhartz: Milchliqueur; Gibson: Kumis; Vogeler: desgl. 1059; Struve und Dmitriew: Kephir; Merz: Herstellung von Milchzucker 1060; Pellet: Bestimmung des Milchzuckers 1061; Bignamini: Bestimmung von Saccharose, Glykose und Laktose; Ahlborn: Erwärmen der Milch; Deutgen: Butterfass; Milchschleudern; Tichenor: Herstellung von Butter mittels Elektricität *1061; Moore: Untersuchung von Butter 1062; Schmitt: Fettsäuregehalt der Butter; Reichardt: Analysen echter Butterproben; Klenze: italienische Käsefabrikation 1063; Burrel: Herstellung von Käse; Weil: Caseinpepton; Statistik.

Fleisch und Conservirung desselben 1063; Wolffhügel: Eindringen der Hitze in Fleisch; Closset: Fleischconserve; Sylwasschy: Fischwaaren 1064.

Kaffee, Thee und Cacao 1064; Dahlmann: Rösttrommel; Couty: Genuss von Kaffee; Wigner: Thee; Stollwerck: Rösttrommel für Cacao; Legler: Nachweisung von Cacaoschalen in Chocoladen und Cacao; Elsner und Bensemann: desgl. 1065; Scholz: Chocoladenbier 1066; Mauméné: Mangan im Kaffee, Thee, Cacao.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel 1066; Kellner: japanische Körnerfrüchte; Tschirch: Stärkekörer in Bohnen und Erbsen; Strohmer: Paprika; Lenz: Untersuchung von Pfeffer auf Verfälschung 1067; Rabourdin: Nachweisung von Olivenrückständen in Pfeffer 1068; Hanausek: desgl.; Young: Analysen von Ingwer; Pfeifer: Spargel; Aschmann: Antibacterid; Cyon: Borsäure als Conservirungsmittel; Brückner: Conserviren von Kartoffeln 1069; Bodländer: Alkoholgenuss; Hanausek: Nahrungs- und Genussmittel; Sigismund: Aromata.

Futterstoffe 1069; Fittbogen: Angefrorene Kartoffeln; Märcker: Verluste von Rübenblättern beim Einsäuern; Ritthausen: Pressrückstände der Baumwollsamen 1070; Siewert: Baumwollsamenkuchen; Heiden: ent-

fasertes Baumwollsaatmehl; Emmerling: Schimmelpilze auf Futtermitteln 1071; Klien: Baumwollsamenkuchen; Habermann und Wildt: Lupinen.

Wasser 1071; Koch: Uebertragung der Cholera durch Trinkwasser; Marey: desgl. 1073; Letzerich: Typhus durch Brunnenwasser; Certes: Untersuchung von Wasser auf Mikroorganismen 1074; Brautlecht: desgl.; Leeds: Bestimmung der organischen Stoffe; Arnaud: Bestimmung der Salpetersäure im Wasser; Hilger: desgl. 1075; Loges: Bestimmung der Härte des Wassers mit Seifenlösung; Jackson: desgl.; Blyth und Wedell: Nachweisung von Blei 1076; Schneider: Bleiröhren; Arche: Braunkohlen-Grubenwasser; Novak: Wiener Hochquellenleitung; Zobel: Wasserwerk in Stuttgart; Kröber: Bewegung des Wassers in Sandschichten; Nichols: Filtration von Salzlösungen durch Sand 1077; Heim, Cramer und Lunge: Wasserversorgung von Zürich; Egger: Leitungswasser; Hering: Wasserversorgung von Philadelphia; Sandfilter bei Tegel; Lueger: Anlage eines Sandfilters *1078; Breyer: Mikromembranfilter 1080; Chamberland: desgl.; Wasserfilter; Porter und Dixon: Reinigung des Wassers mittels Kalkmilch 1081; Poncelet: Kesselstein; Meunier: Kesselsteinmittel; Stollwerck: Wellblecheinlagen 1082; Deininger und Schulze: Reinigung des Speisewassers; Dudley und Rosenberg: desgl.; Bergk: Wasserreinigung 1083; Mineralwasser; Birnbaum: Mineralquellen in Freyersbach; Gressler: Mischapparate für Mineralwasser *1083; Kropff: Apparate zur Erzeugung moussirender Getränke; Keil: Kohlensäureentwickelungsapparat 1084; Luhmann: flüssige Kohlensäure *1084; Raydt: flüssige Kohlensäure für die Herstellung von Mineralwasser 1085; Tyler: Mineralwasserapparat; Jeserich: Gehalt an Nitraten in künstlichen Mineralwässern; Eis; Windhausen: Schwefelkohlenstoff als Kälte erzeugendes Mittel; Chenut: Vacuummaschine; Richter: Gefrierapparat *1086; Gesellschaft für Linde's Eismaschinen: Kühlung eines Luftstromes 1087; Reese: Maschinen zum Kühlen von Flüssigkeiten.

VI. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

(Seite 1088—1160.)

Thierische Faserstoffe 1088; Meyer: Wollwaschkufe; Tremsal: Waschmaschine; Schmerler: Stofffänger; Chevalier: Reinigen von Wolle, Seide; Jacoby u. Wolff: Beschwerung der Zephyrwolle 1089; Grothe: Wolltrockenmaschine 1090; Rosskam: Carbonisirofen; Fernau: desgl.; Roth: Mineralöl zum Einfetten der Wolle 1091; Spinnerei; Lidow: Untersuchung gemischter Gewebe; Hanausek: Mikroskopische Untersuchung der Pelze; Viehzählungen.

Pflanzenfasern 1091; Höhnel: Unterscheidung der pflanzlichen Textilfasern; Derselbe: Verhalten der Faserstoffe im Wasser 1095; Polenz: Anbau von Nesseln 1097; Delabove: Verarbeitung von Flachs und Hanf; Bauer: künstliche Röste; Renard: Chinagras 1098; Müller: Festigkeitseigenschaften von Gespinnsten 1101.

Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 1103; Zillessen: Walkmaschine; Schulze: desgl.; Thompson und Rückman: Bleichen von Garnen und Geweben; Häbler: Einfluss des Bleichens auf die Festigkeit der Gewebe 1104; Köchlin: Bleichen und Entfetten von Baumwolle und Leinen 1105; Southmayd: Bleichen 1106; Depierre: Pilzbildungen auf Appreturen; Pornitz: Apparat zum Bleichen und Färben von Faserstoffen im Vacuum *1107; Farmer und Lalance: Waschen und Färben von Faserstoffen *1108; Obermaier: Behandlung von Gespinnstfasern *1109; Braun: Färben loser Gewebe *1109; Schleudern für Färbereien 1110;

Rümmelin: Färben von Wollbändern *1110; Matter: Farbensiebmaschine; Mills und Rennie: Färben bei verschiedenen Temperaturen 1111; Persoz: Beizen der Gewebe; Cross und Bevan: Oxycellulose und Gelalignosin als Beizmittel 1112; Goppelsröder: Oxycellulose auf elektrolytischem Wege 1113; Schäffer: Phenylhydrazin als Beize; Waite: Beize für Färbereien; Dollfus: Caseïn als Befestigungsmittel; Liechti und Suida: Eisenoxydbeizen 1114; Scurati-Manzoni: Entfärben der mit Mangansuperoxyd gebeizten Gewebe 1116; Köchlin: Chrombefestigung; Clarke und Tansley: Färben gemischter Gewebe 1117; Müller-Jacobs: Türkischrothöluntersuchung; Derselbe: Zusammensetzung und Wirkung des Türkischrothöles 1118; Gohl: desgl. 1121; Liechti und Suida: desgl. 1122 und 1125; Schmid: desgl. 1124; Müller: Türkischrothfärberei 1125; Lauber: Rothe Punkte im Lichtrosa; Scheurer: Gasförmiges Chlor als Aetzmittel in der Druckerei 1126; Bracewell: Indigodruck 1127; Holliday: Indigoküpe; Bourcart: Indigofärberei; Schmid: Indigoküpe für Leinen und Baumwolle; Goppelsröder: Indigoküpe durch Elektrolyse *1128; Schmid: Persulfocyan in der Druckerei 1130; Breuer: Färben gemischter Gewebe 1133; Renard: Anilinschwarz auf Baumwolle *1134; Schmid: desgl. 1135; Jagenburg und Leverkus: Alizarin für Baumwolldruck 1136; Mewburn: Braunfärbung 1137; Roussel: Roccellin 1137; Köchlin: Auramin 1138; Margary: Bildung von Jodgrün u. dgl. auf der Faser 1139; Jamieson: Schwarzfärben; Bonnet: Braunfärbung 1140; Gutberlet: Sammetgalons; Garnier: gauffrirte Gewebe; Warner: Wasserdichte Gewebe; Schwamkrug: Cirolin; Richter: Appretur 1141; Bubnoff und Müller: Verhalten der Gewebe zu Wasser; Rosenstiehl: Theorie der Farben.

Papier 1141; Behr: Zellstoff und Glykose aus Holz; Mitscherlich's Sulfitstoff; Flodquist: Sulfitverfahren *1142; Graham: desgl. 1147; Pictet: Holzzellstoff mit Schwefligsäure *1148; Franke: Kocher für Sulfitstoff 1149; Kellner und Zahony: Sulfitverfahren; Rath: desgl. *1150; Knowles: Dämpfer für Sulfitstoff 1151; Minthorn, Fiegel und Cohn: Sulfitstoff; Belästigungen durch Sulfitstofffabriken; Packpapier aus Sulfitstoff; Oesterreichischer Verein für chemische Produktion in Aussig: Zellstoff mit Schwefelnatrium; Blitz: desgl. 1152; Sarres: Holzdämpfer; Sellnick: Herstellung von Holzstoff; Roth: Holzstoff aus Sägespänen; Pont: desgl.; Kirchner: Trockenapparat für Holzstoff *1153; Papiermaschinen; Rullmann: Trocknen von Pappen; Muth: Caseïn für Papierleimung; Meyer und Herre: Feuerbeständiges Papier 1154; Rupp: Löschpapier 1155; Fritsch: Herstellung von Pergamentpapier; Ulfers: Zapfenlager aus Pergamentpapier; Nowlan: Sicherheitspapier; Koch: Goldtapeten; Papierfässer; Prior: Giftfarben 1156; Statistik.

Tinte und Photographie 1156; Kayser: Copirtinte; Dreyer: Gewinnung von Lampenruss *1157; Lampenruss in Amerika *1159; Hydroxylamin in der Photographie; Beleuchtung für photographische Aufnahmen; Vogel: Farbenphotographie; Liesegang: Lichtpausverfahren 1160; Leichtlin: Cyclostyle zur Vervielfältigung von Schriften; Hektographenmasse.

VII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

(Seite 1161—1228.)

Knochenverarbeitung. Rissmüller: Knochen zu Superphosphat; Schneider: Entfetten der Knochen mit Schwefelkohlenstoff *1161; Neumeyer: desgl. *1163; Büttner: desgl. 1164; Knochenmehlfabriken; König: Knochenmehlanalysen 1165; Reissmann: Steinnussabfälle im Knochen-

mehle; Töllner und Hanausek: desgl. 1166; Zwillinger: Knochenverkohlung mit überhitztem Wasserdampf *1166; Konradi: Spodiumwaschmaschine *1167; Unger: Knochenkohleersatz.

Fette und Glycerin 1167; Hübl: Untersuchung der Fette; Allen: Untersuchung von Oelen mit Hypobromit 1178; Mills: desgl. mit Brom 1179; Valenta: Verhalten der Oele gegen Eisessig; Carpi: Baumwollöl im Olivenöl; Lissagarey und Leplay: Zerkleinerung von Rohfett 1181; Bang und Sanguinetti: Entfetten von Sesamkörnern *1181; Korschelt: Verseifen der Fette durch überhitzten Wasserdampf *1182; Marix: desgl. *1184; Radisson und Carpenter: Umwandlung von Oleïnsäure in Palmitinsäure *1185; Höhnel und Wolfbauer: Butterbohnen 1186; Valenta: desgl. 1188; Mayer: Oelpalme 1189; Cooper: Oliven in Californien; Regnauld: Fett von Symphonia fasciculata; Leder und Taylor: Baumwollsamenöl; Buisine: Bestandtheile des Wollfettes; Kremel: Leberthran 1190; Lyons: Eulachonöl 1191; Lebedeff: Einfluss der Nahrung auf das Fett des Thierkörpers; Meissl und Strohmer: Schweinefett; Dangivillé: Reinigen von Fetten; Herzog desgl.; Baujard: Gewinnung von Glycerin; Moldenhauer und Heinzerling: Reinigen von Rohglycerin; Strohmer: Brechungsexponenten des Glycerins 1192; Gerlach: Glycerin 1193.

Schmiermittel 1194. Krämer und Flammer: Reinigen von rohem Harzöl; Blane: Schmiermittel; Nitsche: Bestimmung von Mineralölen in Fetten; Engler und Treumann: Schmieröle; Lebreau und Tewer: Schmiermittel 1195.

Seife 1195. Jeserich: Talgdenaturirung; Liebreich: Herstellung von Seife; Eichbaum und Wildmeyer: desgl. 1197; Fabrik chemischer Produkte: Schleudern von Seife; Jeserich: Seifenmehl; Rotondi: Wirkung der Seife; Leeds: Seifenuntersuchung 1198; Valenta: Wiener Seifen; Watt und Wiltner: Seifenfabrikation.

Firnisse, Anstriche und Kitte 1198. Andes: Copal; Yoshida: Uruschi; Kayser: Brillantlack; Compagnie générale de Chromolithie: Celluloidfirniss 1201; Wojaczek: Anstrich; Fischer: desgl.; Wallern: Maueranstrich; Davies: Pech.

Kautschuk u. dgl. 1201. Pierre: Kautschukpflanze; Glaser: Guttaperchapapier 1202; Weigandt: Gummiwaaren; Burghardt: Condensatoren für Naphta *1202; Eulner und Lorenz: Radreifen 1203; Sieber: Kautschukverfälschung; Limousin: Vulkanisirte Kautschukröhren; Bourn: Verwerthung von Kautschukabfall; Kitt für Kautschuk; Huth: Kautschukersatz; Schunke und Iwand: Schleudergefäss aus Guttapercha 1204; Brouard: Guttaperchaleder; Gautrelet: Kautschukwalzen; Kautschuk zu Glaskitt; Edson: Xylonitüberzüge und Elfenbeinersatz; Greening: Nitrocellulose; Hahn: Elfenbeinersatz; Appelt: Ueberzugsmasse für Walzen 1205.

Gerberei und Leim 1205. Hartwich: Gallen; Councler: Gerbmitteluntersuchungen; Simand: Extractgehalt verschiedener Gerbmittel 1209; Eitner: Eichenextract 1210; Riegel: Verhalten der Gerbstoffbrühen beim Kochen 1211; Simand: Gerbstoffbestimmungen; Ax: Gewinnung von Gerbstoffen *1212; Parenty: Auslaugeapparat *1213; Wilson: Myrobalanen; Jackson: Gerbstoffbestimmung; Eitner: Extractgerberei; Ax: Behandlung der Häute; Eitner: Fettflecke auf Fichtenkerzen; Ders.: Wintergerberei 1214; Garnier: Lederbehandlung; Roberts: Gerberei; Starck: Mineralgerbung; Eitner: Fischthranfälschung 1215; Hausmann und Simon: Lederfärberei 1215; Eitner: Chinolingelb auf Leder; Klein und Bauer: Kunstleder. — Leim. Fry: Herstellung von Gelatine; Bauschinger: Leimprüfung *1216.

Abfallverwerthung, Desinfection 1218. Weldon: Sodarückstände; Grouven: Verarbeitung von Sodarückständen; Divers: Zersetzung der Sodarückstände 1219; Weldon: Sodarückstände und Chlor aus Abfällen 1221; Frohnknecht und Wasem: Verwerthung thierischer Abfälle 1222;

Engler u. A.: Poudrette; Ladureau: Harnstoffgährung; Dehérain: Zersetzung des Stalldüngers 1222; Morgen: Stickstoffverlust bei der Fäulniss 1223; Wolf: Verarbeitung der Maikäfer 1223; Meyer, Schulze und Ballo: Stickstoffaufnahme der Pflanzen 1224; Dehérain: Düngungsversuche; Kreuzhage und Wolff: Kieselsäure als Dünger; Reinigung des Abwassers aus Zuckerfabriken; Hutchinson: Abwasserreinigung; Peschke: Torffilter für Abwasser 1225; Hulwa: Selbstreinigung der Flüsse; Emich: desgl.; Transer: Aseptol; Schweissinger: Antipyrin 1226; Bruere: Desinfection.

Holzconservirung 1227; Rossdeutscher: Trocknen von Holz; Kliedwordt: Conservirung von Schiffsholz; Pfeffer: Möbelpolitur 1228; Göppert: Hausschwamm.

VIII. Gruppe.

Brennstoffe und Elektricität.

(Seite 1229—1332.)

Torf, Kohle und Koks; Torf für Lokomotiven; Angerstein: Verkohlen von Torf; Przyborski und Lodin: Braunkohlen in Istrien; Klinger: Siegburgit 1230; Schmidt: Braunkohlentrockenapparat *1230; Jacobi: desgl. *1231; Gruhl: desgl.; Gatehouse: Braunkohlendestillation 1231; Heym: Wärmöfen für Kohlensteine *1231; Couffinhal: Mischöfen für Kohlenziegel 1232; Smith Consolidation Comp.: Presskohlen; Koksklein zu Presskohlen 1233; Lehn: Holzpresskohle 1234; Trägner: Entzündung von Presskohlen; Schlesische Kohlen- und Kokswerke: Koksöfen mit Gewinnung von Theer und Ammoniak *1234; Ruppert, Herberz, Klönne: Koksöfen *1235; Jameson: Koksöfen *1236; Hutchinson: desgl. *1238; Ruppert: desgl. *1239; Herberz: desgl. 1240; Hoffmann und Otto: Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte *1241; Lürmann, Winkler: desgl. 1248; Dichte Koks aus schlecht backenden Steinkohlen 1250; Smith: Verkokung mit Gewinnung der Nebenprodukte 1251; Dewey: Porosität der Koks 1253; Thörner: Specifisches Gewicht des Koks *1254; Reinhardt: desgl. 1257.

Licht- und Wärmemessung 1258; Simonoff: Photometer *1258; Schmidt und Hänsch: desgl. *1259; Wild: Spektrophotometer 1260; Krüs: Normalflammen und Lichtmessung; Hefner-Alteneck: Lichteinheiten und Messen des elektrischen Lichtes *1262; Siemens: Herstellung der Platinlichteinheit *1270; Violle: desgl. *1272; Weber, Schumann: Lichtmessung 1274; Meyer: Farbe des elektrischen und Gaslichtes 1276; Guichard: Metallthermometer; Tremeschini: Pyrometer; Fuess: Maximalthermometer *1276; Schulze, Alt, Eberhardt und Jäger: Thermometer *1277; Crafts: Erhöhung des Nullpunktes 1278; Wiebe: desgl.; Schoop, Krupp: Luftthermometer; Boulier: Pyrometer *1278; Lauth, Troos: desgl. 1279.

Ozokerit, Paraffin, Wachs und Stearin 1279; Hell und Stürcke: Bestandtheile des Carnaubawachses; Nafzger: Bienenwachs 1280; Perutz: Erdwachs; Wernecke: Entfärben von Paraffin; Chemin: Bleichen von Ozokerit; Field: Herstellung von Kerzen 1281; Schwarzfärben von Kerzenmaterial.

Erdöl 1282; Pötsch und Weitz: Trennung des Wassers von Erdöl; Roth: Festmachen von Mineralölen; André: Verarbeiten der Mineralölrückstände; Valenta: Untersuchung von Mineralöl auf Harzöl; Leybold: Erdölproben *1284; Abel und Ridwood: desgl. 1285; Kissling, Beilstein und Schenkel: Prüfung des Erdöles; Abel's Erdölprober; Martin: Erdöllampe *1286; Schuster und Bär, Schmelck: desgl.; Fabricius und Möldner: Ligroinlampe *1286; Lilienfein, Thieme, Dahl: Erdölkocher.

Leuchtgas 1287. Klönne: Regenerativfeuerung für Retortenöfen *1287; Bäcker: Retortenofen 1288; Walker u. Bennet: Mechanische Leuchtgas-

retorten *1288; Bull's Gascomp.: Stehende Retorten *1289; Andreae: desgl. 1290; Glaser: Torfdestillation 1291; Hirzel: Oelgas *1291; Foucault, Gross: desgl.; Binnie: Fettgas; Jerzmanowski: Carburirtes Wasserstoffgas; Cooper's Kalkprocess; Klönne, Kunath: Steigrohrverstopfungen 1292; Kohlstock u. Jochmann: desgl. 1293; Elliot: Anthracen im Wassergas; Williams: Benzol im Erdölgas 1294; Nölting: Isonitril im Rohbenzin; Kühnell: Scrubber*1294; Waller: desgl. 1295; Decker: Anreicherung des Leuchtgases; Pollack: Carburirung von Luft *1295; Schoth: desgl.; Rössler: Gasofen *1296; Fletcher: Gebläselampe *1297; Muencke: Gasbrenner *1297.

Feuerungsanlagen, Heizung und Lüftung 1297. Schütz, Rassmus; Trocknen von Rübenschnitzeln; Plönnis: Trockenapparat *1297; Hagen: desgl. *1298; Tolke: desgl. *1299; Demmin: Trocknen der Schlempe 1300; Schrader u. Macco: Reinigen von Hochofengasen 1300; Möller: desgl. 1301; Ehrenwerth: Regeneriren der Hochofengase *1302; Lürmann: desgl. 1303; Fischer: Heizung und Lüftung; Hagemann: Wärmeüberführung; Christiansen: Wärmeausstrahlung 1304; Grassi: Wärmetransmission 1305; Röntgen: Absorption des Wasserdampfes für Wärmestrahlen; Muntz u. Aubin: Brennbare Bestandtheile der Luft; Ballo: Kohlensäurebestimmung; Blochmann, Winkler: desgl.; Rosicke: Luftgeschwindigkeitsmesser; Lux: Eigengewicht der Gase; Fischer: Lüftung 1307; Aitken: Staub; Rückert: Hygrometer 1308; Kosten der Heizung und Ventilation; Gasfeuerungen 1309; Winckelmann: Feuerlöschpulver; Arnhardt: Feuersichere Masse; Kaufhold: Feuermelder.

Zündstoffe 1309. Rochas: Feuer im Alterthum; Walter: Platinfeuerzeug *1310; Holmström: Tunken der Zündhölzer *1310; Roller: desgl. *1311; Arlow: desgl.; Sebold, Sisum: Zündhölzer.

Elektricität 1312. Elektrische Maasseinheiten; Kohlrausch: Elektrochemisches Aequivalent; Weber: Ohm; Kohlrausch: Federgalvanometer; Siemens u. Halske: Torsionsgalvanometer; Weiller: Elektrische Leitungsfähigkeit 1313; Bartoli: Elektrolyse; Foussereau: Widerstand geschmolzener Salze 1314; Höpfner: Elektrolyse der Halogensalze *1314; Rogers: Alkalimetalle 1317; Fischer: Magnesium und Aluminium *1317; Wagner, Jobst u. Netto: Galvanoplastik *1320; Schröder: desgl. 1321; Frölich: Elektrolyse zur Metallreinigung; Elektrolytische Kupferraffinirung 1327; Hauch: Goldgewinnung; Müller: Justiren der Münzen mit Elektricität; Changy: Depolarisator 1329; Chemische Fabrik auf Aktien: Chloroform und Jodoform auf elektrischem Wege; Despeissis: Behandeln der Zuckersäfte mit Elektricität; Görz: desgl. 1330; Müthel und Lütcke: Firniss mittels Elektricität; Drechsel: Elektrolyse mit Wechselströmen; Gore: Abscheiden von Kohlenstoff 1331; Sellon: Elektrische Heizung; Rose: desgl. 1332.

Autoren-Register 1333.

Sach-Register 1351.



I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Eisen.

A. Roheisen und Nebenprodukte.

I. *Eisenerze und Eisenuntersuchung.*

Deutscher Eisenerzbergbau. Nach A. Jäger[1]) ist Deutschland nächst England und den Vereinigten Staaten Nordamerikas das bedeutendste Eisenerz producirende Land der Welt. Seine Förderung beträgt einschliesslich Luxemburg gegenwärtig jährlich zwischen 8 und 9 Millionen Tonnen Eisenerze. An dieser ist

Preussen . . . . mit etwa	51,5 Proc.
Luxemburg	29,0
Elsass-Lothringen	14,0
Hessen	1,8
Braunschweig	1,4
Bayern	1,0
Waldeck	0,4
Sachsen	0,3
Würtemberg	0,2
Schwarzburg-Rudolstadt	0,2
Sachsen-Meiningen	0,1
Reuss, Weimar und Coburg-Gotha .	0,1
	100,0

betheiligt. In den übrigen deutschen Staaten findet Eisenerzbergbau nicht statt. Preussen hat also den grössten Antheil an der deutschen Eisenerzproduktion, wozu am meisten der Oberbergamtsbezirk Bonn beiträgt, der 31 bis 32 Proc. der ganzen deutschen Produktion fördert. — Die Eisenerze bestehen vorzugsweise aus Brauneisenstein. Auf diesen folgen der Fördermenge nach die Spath-, Roth-, Kohlen-, Thon-, Rasen- und Magneteisensteine. Die Brauneisensteine werden meist in Lothringen, Luxemburg, in der Rheinprovinz, in Schlesien, Bayern, Thü-

1) Stahl und Eisen 1884 S. 509, *597 und 642.

ringen, Sachsen, Hannover, die Spatheisensteine in der Rheinprovinz, im Siegenschen, in Thüringen, die Rotheisensteine im Nassauschen, bei Wetzlar, Brilon, in Thüringen, Sachsen, Bayern, die Kohleneisensteine in Westfalen, die Thoneisensteine in der Rheinprovinz, in Schlesien, Bayern, die Raseneisensteine in der norddeutschen Tiefebene, die Magneteisensteine in verschiedenen Gegenden auf zerstreut und unzusammenhängenden kleinen oder untergeordnet auf grösseren Lagerstätten gewonnen. Die Erzvorkommnisse sind theilweise von gewaltiger Ausdehnung und vorzüglicher Qualität. Die Art der Vorkommnisse ist sehr verschieden, und sind die Erze theils dem Gestein eingelagert als Gänge, Lager, Flötze, Stöcke, Stockwerke und Nester oder dem Gestein aufgelagert, als sogenannte oberflächliche Lagerstätten. Den verschiedenen Arten des Vorkommens entsprechen auch verschiedene Arten der Gewinnung, welche der Verf. bespricht.

Nach G. Weyland[1]) ist das Eisenerzvorkommen im Siegerlande ein weit verbreitetes, wie aus der grossen Anzahl von verliehenen Feldern hervorgeht, welche sich auf viele Tausende beläuft. Das Haupteisenerz bildet der Spatheisenstein mit einem Gehalt von 33 bis 40 Proc. Eisen und 5 bis 7 Proc. Mangan, welcher durch Rösten auf 45 bis 50 Proc. bez. 7 bis 10 Proc. erhöht werden kann. In oberer Teufe ist derselbe vielfach in Brauneisenstein mit 45 bis 50 Proc. Eisen- und 3 bis 6 Proc. Mangangehalt umgewandelt. Eisenglanz mit 45 bis 60 Proc. Eisen und 2 bis 4 Proc. Mangan tritt auch in einigen Gangpartieen auf und ist wohl ebenfalls ein Umwandlungsprodukt des Spatheisensteins. Der Eisenstein kommt nur auf Gängen im Unterdevon, in den sogenannten Coblenzer Schichten vor, und unterscheidet sich dieses Vorkommen wesentlich von dem im Dill- und Lahngebiet, in welchem Bezirk der Eisenstein entweder zwischen den Gebirgsschichten eingelagert oder aufgelagert ist. Die einzelnen Gänge gruppiren sich vielfach zu Gangzügen, und gewinnen dieselben alsdann wesentlich an Bedeutung. — Bis vor 25 Jahren fand die Gewinnung des Eisensteins ausschliesslich in Stollengruben statt, und wenn man bedenkt, dass bereits i. J. 1444 = 29 Eisenhütten vorhanden waren und auf den meisten Jahrhunderte hindurch ein ununterbrochener Betrieb stattgefunden hat, so ist dies der beste Beweis für die massenhafte Ablagerung von Eisenstein im Siegerlande über der Thalsohle, über welcher man eine Pfeilerhöhe von bis 200 Meter annehmen kann. Von der Eröffnung der Sieg-Ruhr- und der Deutz-Giessener Bahn (1861) ist die Förderung allmählich um das siebenfache gestiegen, wodurch selbstverständlich ein rascheres Fortschreiten des Abbaues nach der Tiefe zu stattgefunden hat. Durch die massenhafte Einfuhr von ausländischen Erzen, welche im vergangenen Jahre 800 000 Tonnen betragen haben soll, hat die Verhüttung von Siegener Erzen in diesem Gebiete bedeutend nachgelassen; auf den direkt am Rhein gelegenen Hochofenwerken werden heute nur wenig

1) Stahl und Eisen 1884 S. 405.

Eisenerze aus dem Gangdistrikte mehr verhüttet. Infolge der niedrigen Preise der spanischen Erze werden dieselben nunmehr auch zur Darstellung von Qualitäts-Puddeleisen verwandt, während früher aus ihnen nur Bessemer-Roheisen hergestellt wurde; die nassauischen Brauneisensteine ersetzen hier den fehlenden Mangangehalt. Der Preis der spanischen Erze von 54 bis 56 Proc. Eisengehalt beträgt für 1 Tonne augenblicklich 15 Mark frei Ruhrort. Mit diesem Preise können am Niederrhein selbst die bestgelegenen Gruben des Siegerlandes nicht concurriren. Die Selbstkosten auf den Siegener Gruben schwanken zwischen 7 und 10 Mark für 1 Tonne rohen Spath und zwischen 10 und 13,5 Mark für gerösteten Spatheisenstein und wird man mit diesen Zahlen stets rechnen müssen.

Die westfälischen Eisenerze gehören nach W. Brügmann[1]) den verschiedensten Formationen an. An Raseneisensteinen ist das Lippethal nördlich von Lippstadt, ferner Lünen-Münster, reich. Unter dem Plänerkalke liegen bei Ochtrup, Epe und Ahaus Sphärosiderite. An der nördlichen Grenze des Steinkohlengebirges zieht sich von Ost nach West durch Westfalen eine bohnerzhaltige Tourbiaschicht. Im Jura finden sich bei Minden 1 bis 2 Meter mächtige Lager von Rotheisensteinen, von Altenbeken bis Warburg in derselben Formation Oolithe. Im Steinkohlengebirge selbst brechen in der mageren Flötzgrube Kohleneisensteine (Blackbands). Gewinnung derselben findet statt auf den Gruben „Freie Vogel" bei Schüren, „Schürbank" bei Aplerbeck, „Argus" bei Löttringhausen, „Friederika" bei Bochum und anderen. Spatheisenstein in derselben Formation wurde früher auf Grube „Müsen" bei Hattingen gewonnen. An der Grenze des Kohlenkalkes findet man bei Warstein Thon- und Brauneisensteine. Sehr ausgedehnt ist das Rotheisensteinvorkommen unter dem Cramenzelkalke bei Bredelar und Olsberg, ähnlich dem Vorkommen an der Dill und Lahn. Für die Erzeugung von Bessemereisen ist der mulmige Brauneisenstein bei Schwelm, ein Umwandlungsprodukt der Schwefelkiese, wichtig; derselbe liegt auf dem Lenneschiefer. Das wichtigste Eisenerzvorkommen für den westfälischen Bezirk ist das Siegensche; auf den Bezug dieser Erze sind die westfälischen Hochofenwerke gegründet und auch heute noch in erster Linie angewiesen. Zahlreiche Gänge in der Uebergangsformation führen Spath- und in der oberen Teufe Brauneisensteine, vereinzelt auch Eisenglanz. Darnach ist Westfalen zwar reich an Eisensteinen, allein die Ablagerungen sind in der Regel nicht so massenhaft, dass eine so billige Gewinnung, wie in Luxemburg, Ilsede u. s. w. stattfinden kann[2]).

---

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1883 S. 461.

2) Die ersten Nachrichten über die Eisenindustrie Westfalens stammen schon aus früher Zeit. Schon 1326 werden unter den Waaren, welche die deutsche Hansa in Brügge feilhielt, Osemundeisenorten aufgeführt. Urkunden der Grafschaft Arnsberg aus der Mitte des 14. Jahrhunderts berichten von den

Eisenerze, eingesendet von der gräflich Andrássy'schen Hüttenverwaltung in Betlér: I. Spatheisenstein von der Emanueli-Grube; II. Spatheisenstein von Steineisen, untersucht von F. Lipp[1]).

	I	II
Eisenoxydul	38,70	41,40
Eisenoxyd	4,07	2,93
Eisenbisulfuret	0,96	0,32
Kupfer	Spur	Spur
Antimon	Spur	Spur
Manganoxydul	3,67	2,86
Kobalt und Nickel	Spur	Spur
Thonerde	2,11	0,75
Kalk	1,60	0,65
Magnesia	4,31	4,47
Quarz und geb. Kieselsäure	11,02	13,17
Schwefelsäure	0,602	0,567
Phosphorsäure	0,218	0,061
Kohlensäure	31,52	32,17
Graphit	0,22	Spur
Wasser	1,05	0,80
	100,050	100,148

P. v. Schwarze[2]) erörtert die Frage, ob eine Einfuhr von Eisenerzen von Schweden nach Deutschland praktisch durchführbar sei. Danach sind die bedeutenden Erzvorkommen von Grängesberg in den Provinzen Oerebro und Kopparberg und die Erzberge der Provinz Norrbotten besonders wichtig. Grängesberger Erze hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

Abgaben der Eisenhütten. 1443 heisst in einer Urkunde die Panzergilde zu Iserlohn die „uralte ehrwürdige Panzerzunft". Herzog Johann von Cleve bestätigt 1456 das Drahtprivilegium und alte Verordnungen des Handwerks zu Altena. Für das Wort Osemund oder Osmund gibt es verschiedene Erklärungen. Während ôse (aus) gothisch Stab, Stange, mund bezw. mût Masse, also Osemund Stabmasse bezeichnen soll, soll im Schwedischen Osmund „Wolf" bedeuten, sich also auf die Luppe beziehen. Die Osemundarbeit war eine Art Auflauffrischerei in besonders dazu eingerichteten Stücköfen. Nicht der ganze Einsatz wurde auf einmal aus dem Feuer genommen, sondern nur 6 bis 20 Kilogrm. Dieser Theil des Einsatzes wurde an einer Stange, Spiess genannt, aufgewickelt, beständig im Feuer vor dem Winde gedreht und mehrmals ausgeschmiedet. Nur ein Drittel bis höchstens die Hälfte des Einsatzes durfte zu Draht verwendet werden, der Rest ging als Knüppeleisen an die Reckhämmer im Ruhrthal. Als bestes Rohmaterial für den Drahtosemund galt das Eisen von der Hollertszeche in der Grafschaft Sain-Altenkirchen. Stahldraht soll in Westfalen zuerst im Jahre 1600 von J. Gerdes hergestellt sein. Zur Veranschaulichung der Zustände im 17. und 18. Jahrhundert mag noch folgendes dienen: In der letzten Hälfte des 17. Jahrhunderts vereinbarten Lüdenscheid, Altena und Iserlohn, dass Lüdenscheid die groben, Altena die mittleren Sorten und Iserlohn nur Kratzendraht machen wollen.

1) Berg- und hüttenm. Jahrb. 1884 S. 32.

2) Stahl und Eisen 1884 S. 307.



Kieselsäure	1,85	3,64	2,63
Thonerde	1,02	1,87	1,07
Eisenoxyd	70,88	77,44	65,61
Eisenoxydul	22,84	9,18	20,34
Kalk	1,94	4,10	6,11
Magnesia	0,65	1,14	0,65
Phosphorsäure	1,200	2,338	4,411
Schwefel	0,004	Spur	0,011
Manganoxydul	0,11	0,09	0,15
	100,494	99,798	100,982

Schwarze hält eine grössere Einfuhr derselben nach Oberschlesien und Mähren für günstig. Erze von Luossavaara haben z. B. folgende Zusammensetzung:

Eisenoxyd und Eisenoxydul	97,65
Mangan	0,00
Thonerde	0,39
Magnesia	0,11
Kupfer	Spur
Arsenik	Spur
Phosphorsäure	0,05
Schwefel	0,00
Rückstände	1,60
Wasser	0,20
Titansäure	0,00
	100,00

Weitere Mittheilungen über Schwedens Eisenerze u. dgl. machen T. v. Ehrenwerth[1]) und Nordenström[2]).

Nach J. Davis[3]) wird in Mossend Steel-Works, England, für Siemens' direkten Process ein sog. Titansand von Neuseeland und Canada verwendet, welcher folgende Zusammensetzung hat:

Eisenoxyd	67,04 Proc.
Eisenoxydul	30,17
Manganoxyd	0,22
Thonerde	0,16
Kalk	Spur
Magnesia	Spur
Titansäure	1,64
Schwefelsäure	Spur
Phosphorsäure	0,03
Kieselsäure	0,51

1) Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 415.

2) L'industrie minière de la Suède, par G. Nordenström, professeur à l'école des mines à Stockholm. Diese Schrift ist bei Gelegenheit der internationalen Bergwerksausstellung zu Madrid, 1883, als Commentar für die Abtheilung des Königreiches Schweden verfasst und von J. H. Kramer in das Französische übersetzt worden. Sie gibt auf 60 Seiten ein übersichtliches Bild von dem heutigen Stande der schwedischen Bergwerksindustrie, das noch durch eine statistische Karte über die Produktion der vorzüglichsten Eisen-, Kupfer-, Blei- und Zinkgruben des mittleren Schweden vervollständigt wird.

3) Engineering Mining Journ. 38 S. 16.

Während früher in Mexiko die Metallindustrie sich fast ausschliesslich auf die Ausbeutung der Silberminen beschränkte, beginnt man neuerdings den reichen Schätzen des Landes auch an unedlen Metallen Aufmerksamkeit zu schenken. Insbesondere scheint die Provinz Durango alle Vorbedingungen zur Entwickelung einer bedeutenden Kupfer- und Eisenerzeugung zu bieten. So befindet sich dort z. B. der sogen. Cerro de Mercado, der Eisenberg, welcher bei einer Länge von ungefähr 1100 Meter, einer Breite von etwa 335 Meter und einer durchschnittlichen Höhe von 195 Meter eine zu Tage liegende Erzmasse von rund 200 Millionen Tonnen bildet. Das unter dem Berge befindliche Erz soll ferner mehr Eisen enthalten, als seit 350 Jahren in England gewonnen wurde. Dabei sind die Erze sehr reichhaltig; die Analyse von 27 von verschiedenen Stellen des Berges entnommenen Proben ergab einen Durchschnittsgehalt an:

Eisenoxyduloxyd	2,071
Eisenoxydul	77,571
Manganoxydul	0,113
Titansäure	0,710
Kalk	5,050
Magnesia	6,364
Schwefelsäure	0,212
Phosphorsäure	3,041
Glühverlust	1,984
Kieselsäure	7,760
Andere Bestandtheile	1,124
	100,000

Das aus diesem Erze erzeugte Roheisen enthielt 0,771 Proc. Silicium und 0,428 Proc. Phosphor; das Stabeisen hatte 0,105 Proc. Silicium und 0,193 Proc. Phosphor. Die grosse, an den Berg anstossende Hochebene ist mit Bäumen bewachsen, welche eine sehr gute dichte Holzkohle von hohem Heizwerthe liefern; diese Holzkohle kommt selbst bei den heutigen Darstellungs- und Transportverhältnissen den Werken in Durango billiger zu stehen, als nordamerikanische Eisenwerke ihre Kohle erhalten können. Auch liegen in nicht grosser Entfernung von Durango bedeutende Kohlenfelder [1]).

C. R. Boyd[2]) bespricht die Eisenerze von Cripple Creek, Virginia (vgl. J. 1883. 5), — Th. West[3]) die Eisenerze Australiens, — A. Julien[4]) die Bildung der krystallinischen Eisenerze.

Die magnetische Untersuchung der Eisenerzlager erörtert E. Tiberg[5]). Während man darnach vielfach aus den magneti-

1) Age of Steel 1884; Stahl und Eisen 1884 S. 296.
2) Iron 22 S. 570.
3) Iron 24 S. 59.
4) Engineering Mining Journ. 37 S. 81.
5) Wermländska Bergsmannaför. Ann. 1883; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 389.

schen Angaben mit sehr grosser Gewissheit auf das Vorhandensein eines Erzmassivs schliessen kann, ist es andererseits oft recht schwer zu bestimmen, ob eine in gewisser Beziehung unregelmässige Anziehung ein nichtbauwürdiges Butzenwerk anzeigt.

J. M. Hartmann[1]) stellt eine Tabelle zusammen über den Werth der Eisenerze in Dollars bei verschiedenem Kieselsäuregehalte und Kohlenpreisen.

Eisenanalysen. Halbirtes Holzkohlen-Roheisen aus Hieflau in Steiermark (I), graues Roheisen aus Witkowitz in Mähren (II) und aus Rokycan in Böhmen (III) hatten nach F. Lipp und L. Schneider[2]) (welcher Quelle auch die nachstehenden Analysen entnommen sind) folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Kohlenstoff, chemisch gebunden	2,442	0,370	0,125
Graphit	1,631	3,414	2,830
Silicium	0,684	3,640	3,951
Phosphor	0,068	0,701	1,412
Schwefel	0,025	0,015	0,044
Kupfer	Spur	0,252	Spur
Kobalt und Nickel	Spur	0,030	0,025
Mangan	2,992	1,834	0,169
Eisen aus dem Abgange	92.158	89,744	91,444
	100,000	100,000	100,000

Graues Roheisen (I), Stahl (II) und Stahlblech (III), alle drei aus Neuberg in Steiermark, sowie Kudsirer Normalstahl (IV) hatten nach F. Lipp und L. Schneider folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Kohlenstoff, chemisch gebunden	0,257	0,164	0,131	0,878
Graphit	3,425	—	—	—
Silicium	1,353	0,023	0,014	0,280
Phosphor	0,059	0,067	0,030	0,021
Schwefel	0,011	0,011	0,026	0,011
Kupfer	0,029	0,060	0,163	0,044
Kobalt und Nickel	0,019	0,008	0,030	Spur
Mangan	3,414	0,088	0,180	0,215
Eisen aus dem Abgange	91,433	99,579	99,426	98,556
	100,000	100,000	100,000	100,000

Gichtstaub von Neuberg enthält bei 100° getrocknet nach Untersuchung von L. Schneider:

---

1) Iron 23 S. 71 und 98.
2) Berg- und hüttenm. Jahrb. 1884 S. 35.

Eisenoxyd	40,50
Eisenoxydul	16,59
Manganoxyduloxyd	2,98
Kupferoxyd	0,06
Thonerde	2,95
Kalk	6,35
Magnesia	3,93
Kali und Natron	0,85
Kieselsäure	13,75
Schwefelsäure	0,30
Phosphorsäure	0,072
Kohlenstoff	4,75
Kohlensäure und Wasser . .	6,79
	99,872

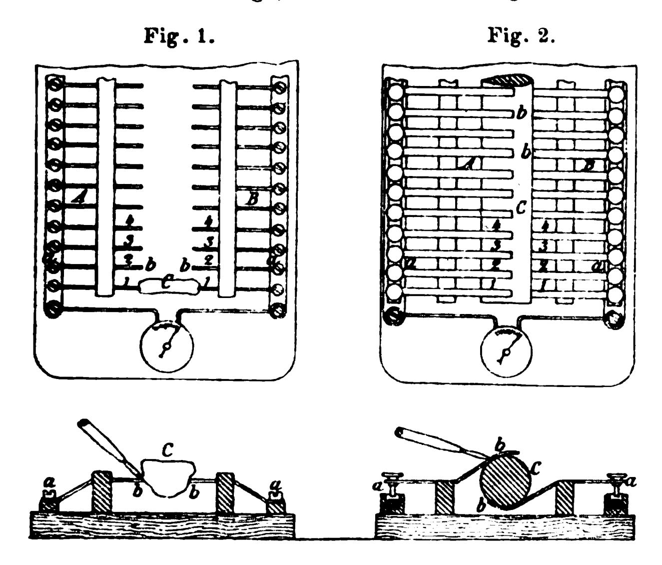
Wolframstahl (I) und Wolframeisen (II) haben nach L. Schneider und F. Lipp folgende Zusammensetzung:

	I	II
Eisen	85,000	68,363
Wolfram	11,028	28,181
Mangan	1,493	0,986
Kobalt und Nickel .	Spur	Spur
Silicium	0,263	0,233
Phosphor	0,007	0,008
Schwefel	Spur	Spur
Kohlenstoff	2,147	1,882
	99,938	99,653

Zur Ausführung der Untersuchung übergiesst man passend die mit Wasser bedeckte Probe nach und nach mit der doppelten Menge Brom, erwärmt dann gelinde, versetzt mit Salpetersäure, trocknet und wiederholt dies; schliesslich löst man in verdünnter Salpetersäure. Um das in der zurückbleibenden Kieselsäure und Wolframsäure noch enthaltene Eisenoxyd zu trennen, wird mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure zur Trockne verdampft und das erhaltene Gemisch von Wolframsäure und Kieselsäure gewogen. Zur Trennung beider genügt nicht die von Cobenzl empfohlene Behandlung mit Ammoniak, weil beim Digeriren derselben mit Ammoniak etwas Kieselsäure mit Wolframsäure in Lösung geht und nicht unbeträchtliche Mengen von Wolframsäure bei der Kieselsäure zurückbleiben. Auch Eisen löst sich hierbei mit der Wolframsäure auf, wenn es nicht vorher durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollkommen entfernt wurde. Zur Trennung der beiden Säuren ist es am zweckmässigsten, dieselben mit der 5fachen Menge von doppelschwefelsaurem Kali zu schmelzen, die Schmelze erst erkalten zu lassen, wenn die in derselben sichtbaren Flocken von Wolframsäure völlig verschwunden sind und hierauf mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak zu behandeln. Hierbei geht die Wolframsäure in Lösung, während Kieselsäure zurückbleibt. Das Gewicht der Kieselsäure wird vom Gesammtgewichte beider Säuren abgezogen, um das Gewicht der Wolframsäure zu erhalten. In der auf die beschriebene Weise getrennten Kieselsäure lassen sich durch

Flusssäure keine fremden Beimengungen nachweisen. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Wolframstahle unterliegt keinen Schwierigkeiten, indem derselbe, wie es bei den anderen Eisensorten üblich ist, in Kupferchlorid aufgelöst und der Rückstand in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt wird. Gegen Wolframeisen von der vorstehend angegebenen Zusammensetzung aber verhält sich Kupferchlorid, offenbar des hohen Wolframgehaltes wegen, völlig indifferent, so dass die Bestimmung des Kohlenstoffes nur durch direktes Verbrennen desselben im Sauerstoffgase vorgenommen werden kann.

Elektrische Untersuchung von Eisen. Um die Metalle in Bezug auf den Zustand zu untersuchen, welchen sie in Folge verschiedener Beimengungen oder verschiedener mechanischer Bearbeitung o. dgl. erlangt haben, will A. Martens in Berlin (*D. R. P. Nr. 23 580) die thermo-elektrische Stellung des fraglichen Stückes bestimmen. Zu diesem Zwecke werden von Probedrähten, deren thermo-elektrische Stellung gegen einander in aufsteigender Reihe und in bestimmten Verhältnissen sich unterscheidet, je zwei Enden in zwei Reihen *A* und *B* (Fig. 1 u. 2) isolirt neben einander befestigt, so dass immer die gleich bezeichneten



Drahttheile *1*, *2* u. s. f. demselben Probedrahte entsprechen. Die Drahtenden *a* werden nun mit den Klemmen eines Thermomultiplikators entweder ständig verbunden, oder so befestigt, dass sie einzeln durch Contactschluss in die Leitung zum Galvanoskope eingeschaltet werden können. Die Untersuchung erfolgt im ersten Falle in der Weise, dass man das zu untersuchende Stück *C* zwischen die Enden *b* eines gleichwerthigen Drahtpaares *1*, *2* u. s. w. bringt. Im zweiten Falle rückt man die Drähte näher an einander; das Untersuchungsstück kann dann

über alle Drahtenden *b* gleichzeitig gelegt werden und kommt mit diesen in innige Berührung, wenn die Drähte leicht federnd sind. Im ersteren Falle ist der Stromkreis durch das Probestück im Kreise desjenigen Drahtes geschlossen, dessen Enden *b* dasselbe berührt; im zweiten Falle ist der Stromkreis in demjenigen Drahte geschlossen, dessen Enden *a* durch Contactschluss mit der Leitung zum Galvanoskope verbunden werden. Erhitzt man nun die eine der Berührungsstellen der Drahtenden *b* mit dem Probestücke durch einen Dampfstrom oder auf andere Weise, so geht ein thermo-elektrischer Strom durch den Stromkreis, dessen Richtung je nach der thermo-elektrischen Stellung des betreffenden Körpers entweder von diesem durch die heisse Berührungsstelle in den Draht, oder umgekehrt von dem Drahte in den Probekörper geht; die Richtung des Ausschlages des Galvanoskopzeigers gibt die Stromrichtung an. Werden die Stufenfolgen in der thermo-elektrischen Stellung der Poldrähte richtig gewählt, so wird man, wenn man nach einander die verschiedenen Drahtpaare benutzt, schliesslich zu einem solchen Paare gelangen, bei welchem sich die Stromrichtung umkehrt. Die thermo-elektrische Stellung des Probekörpers liegt zwischen derjenigen der zuletzt benutzten Drahtpaare. Die Untersuchung auf Homogenität des Metallstückes erfolgt mit demselben Apparate, indem man die Berührungsstellen des Körpers mit den Drahtenden *b* wechselt.

C. Tetmajer[1]) empfiehlt die Untersuchung von Stahl und Eisen mit der Magnetnadel. Er geht dabei von der Voraussetzung aus, dass die Vertheilung des Magnetismus bei einem gleichmässig erregten prismatischen Stabe nur von der Vertheilung der Elemente in der erregten Masse, bez. von der Homogenität derselben, abhängen kann und dass ein homogenes Material von bestimmter Härte bei constanter Temperatur eine überall gleiche und bestimmte Coërcitivkraft besitzen und dass eine gewaltsame Aenderung der Cohäsionskräfte auch eine bestimmte Aenderung der Coërcitivkraft erzeugen müsse.

Zur Unterscheidung von Eisen und Stahl taucht D. Sevoz[2]) die Probe etwa eine Minute lang in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat, spült ab und trocknet. Nach seiner Angabe erhalten durch diese Behandlung Gusseisen und weicher Stahl eine gleichmässige aschgraue Färbung; harter Stahl wird fast schwarz ohne jeden metallischen Schein, die Puddel- und Frischeisen bleiben beinahe weiss und haben immer metallischen Reflex an dem Theile der Oberfläche, welcher vorher durch Feilen blossgelegt wurde, während die übrige Oberfläche unregelmässige und schwärzliche Flecken zeigt.

Walrand[3]) empfiehlt für gleichen Zweck den Bruch des erhitzten und zur blauen Farbe nachgelassenen Probestückes zu betrachten. Bei diesem Verfahren sollen alle Zweifel über die Natur des fraglichen

1) Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1883 S. 619.
2) Journ. Pharm. Chim. 5 S. 40.
3) Soc. des Ingén. civ. Sitzungsber. 1883 S. 531.



Stückes ausgeschlossen sein. Der ungefähr 25 bis 30 Centim. lange Probestab wird zu diesem Zwecke etwa 4 bis 5 Centim. von seinen Enden leicht eingeritzt; das eine Ende erhitzt man dann langsam und gleichmässig bis zur dunkeln Rothglut (325 bis 400°) und kühlt es in Wasser ab. Während des Abkühlens muss das noch warme Stück öfters mit einer Feile untersucht werden, bis die blossgelegte, metallisch glänzende Fläche dunkel gelb, besser blau angelaufen erscheint; jetzt wird rasch und vollkommen abgekühlt. Die Bruchflächen der nun an beiden Enden an der Einritzstelle abgeschlagenen Probestücke dienen zum Vergleichen. Gewöhnliches, kalt gebrochenes Schmiedeisen erscheint sehnig oder körnig; ist es aber in obiger Weise behandelt worden, so zeigt es sich im Bruche matt, zerrissen und von kurzer Sehne. Harter und mässig harter Stahl ist feinkörnig; nach dem Erhitzen und Nachlassen hat er einen glänzenden, ganz oder theilweise glatten Bruch. Schwedisches Eisen hat nur Spuren von Sehne, unterscheidet sich sonst nicht von weichem Stahl; im angelassenen Zustande wird die Sehne deutlich und das glatte Aussehen verschwindet, während es bei gleichartig behandeltem weichem Stahle um so mehr hervortritt.

N. B. Wood[1]) bringt zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Eisen und Stahl die Probe in das Rohr *A* (Fig. 3) und lässt aus dem Trichterrohre *t* langsam Säure zutropfen. Die entwickelten Gase

Fig. 3.

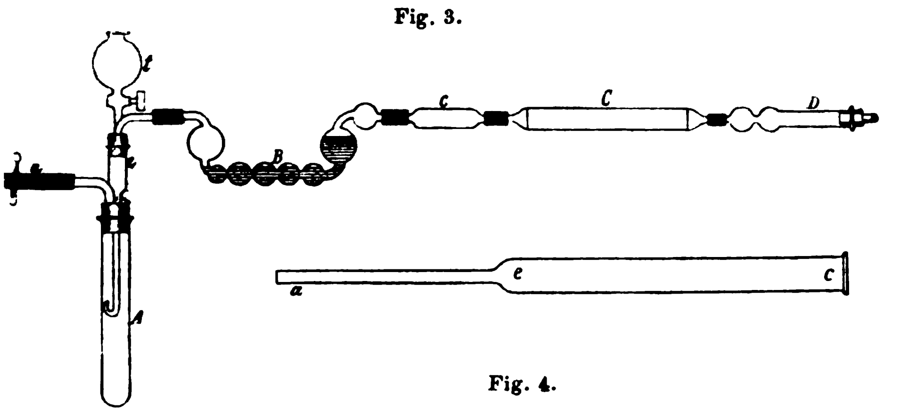


Fig. 4.

durchziehen das mit Asbest oder mit durch Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücken gefüllte Rohr *e*, gehen durch das mit alkalischer Bleilösung gefüllte Kugelrohr *B*, welches den Schwefelwasserstoff zurückhält, dann durch das Chlorcalciumrohr *c* in das mit Kaliumdichromat gefüllte Verbrennungsrohr *C*, welches durch drei Bunsen'sche Brenner erhitzt wird, schliesslich durch ein Chlorcalciumrohr *D*, einen Liebig'schen Kaliapparat, nochmals durch ein Chlorcalciumrohr zu einem Sauger. Hat die Gasentwickelung nachgelassen, so öffnet man den

1) Scientif. Americ. Suppl. 1883 S. *6553.

Quetschhahn auf *a* und zieht Luft hindurch. Aus der Gewichtszunahme des Kaliapparates berechnet man den gebundenen Kohlenstoff, während der freie Kohlenstoff durch Abfiltriren der in *A* erhaltenen Lösung und der Schwefel in der Bleilösung des Rohres *B* bestimmt werden kann (vgl. J. 1883. 11).

A. B. Clemence[1]) löst zur Bestimmung des Kohlenstoffes in Stahl 3 Grm. der Probe in 36 Grm. Ammoniumkupferchlorid und 120 Kubikcentim. Wasser, filtrirt durch den in Fig. 4 (S. 11) gezeichneten Platintrichter, welcher bei *e* einen Asbestpfropfen enthält, wäscht aus und trocknet bei 150 bis 170°. Nun setzt man bei *c* einen Stopfen mit Glasrohr zum Sauerstoffgasometer ein, verbindet das andere Ende *a* mit dem Absorptionsapparate und erhitzt die Stelle *e* mit einer Gasflamme, so dass der Kohlenstoff verbrennt und in bekannter Weise bestimmt wird (vgl. S. 32).

Zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes nach Eggertz empfiehlt J. O. Arnold[2]) ein etwa 13 Centim. weites und hohes cylindrisches Glasgefäss, welches mit der erforderlichen Menge Wasser auf 90 bis 95° erwärmt wird. Der glasirte Thondeckel hat 17 Oeffnungen, wovon zwei die Röhren mit dem Probirstahl aufnehmen, während 15 mit eingebrannten Zahlen versehen und für die Röhren mit den in Salpetersäure zu lösenden Stahlproben bestimmt sind (vgl. J. 1883. 10).

Zabudsky[3]) erhielt bei der Behandlung von reinem schwedischen Spiegeleisen mit einem Gemisch von schwefelsaurem Kupfer und Chlornatrium eine Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_6O_3$ entspricht, welche selbst bei 400 bis 500° trotz eines Gewichtsverlustes von 53 Proc. noch keinen reinen Kohlenstoff zurücklässt. Die Verbindung ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelsäure und Salzsäure und geht mit Salpetersäure in $C_{24}H_{16}(NO_2)O_{12}$ über. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen durch Behandeln mit Kupfersulfat und Chlornatrium darf man daher den Rückstand nicht als reinen Kohlenstoff in Rechnung stellen, sondern nur 0,66 bis 0,71 desselben.

Zur Bestimmung des Siliciums im Gusseisen verwendet G. Zabudsky[4]) zum Lösen ebenfalls ein Gemisch von schwefelsaurem Kupfer und Chlornatrium. Der ungelöst bleibende und dann bei 125° getrocknete Rückstand enthielt 75,55 Proc. Kohlenstoff und 3,90 Proc. Wasserstoff, entspr. 35,12 Proc. Wasser. Da nun aller im Gusseisen enthaltene Kohlenstoff in Form von Graphit vorhanden war, so müssen die gefundenen 3,90 Proc. Wasserstoff auf Rechnung des Wassers gestellt werden, das sich, beim Verbrennen des Rückstandes, aus dem im

---

1) Engineer 56 S. *387; Journ. Frankl. Inst. 116 S. *370.
2) Chemic. News 50 S. *25.
3) Bullet. de la Soc. chim. 41 S. 428.
4) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1883 S. 604.

letzteren enthaltenen Hydrate des Siliciums ausgeschieden hatte. Hieraus berechnet sich für das beim Lösen des Gusseisens zurückgebliebene Kieselerdehydrat die Formel: $(SiO_2)_6H_2O$. Bei langsamerem Lösen des Gusseisens in dem erwähnten Gemische blieb ein Kieselerdehydrat von der Zusammensetzung: $(SiO_2)_4H_2O$ zurück. Beim Zersetzen des Gusseisens durch die Kupferchloridlösung scheidet sich übrigens nicht alles in demselben vorhandene Silicium als unlösliches Kieselerdehydrat aus, sondern ein Theil des Siliciums geht auch in die Lösung über. In dieser Hinsicht zeigten nun zwei der Untersuchung unterworfene siliciumhaltige Gusseisenproben ein sehr verschiedenes Verhalten, denn während aus der einen Probe (I) nur ein unbedeutender Theil des darin enthaltenen Siliciums ungefähr $^1/_9$ bis zu $^1/_{15}$ der ganzen Menge desselben in die Lösung überging, löste sich beim Zersetzen der anderen Probe (II) fast alles Silicium und als Kieselerdehydrat blieb nur $^1/_8$ der im Eisen vorhandenen Siliciummenge im Rückstande zurück. Die beiden untersuchten Gusseisenproben enthielten folgende Bestandtheile:

	Chem. geb. C	Graphit	Si	S	P	Mn
Probe I:	—	1,94	9,50	0,020	0,11	12,0 Proc.
„ II:	0,58	2,38	5,92	0,027	0,14	10,9 „

Zur Bestimmung von Silicium in Eisen und Stahl leitet Th. Turner[1]) über die im Porzellanschiffchen befindlichen, dunkelrothglühenden Eisenspäne trocknes und luftfreies Chlorgas. Das Eisenchlorid setzt sich an die kälteren Stellen der Verbrennungsröhre, das gasförmige Siliciumchlorid wird durch eine Wasser enthaltende Kugelröhre geleitet, wo es sich unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Der Inhalt der Kugelröhre wird zur Trockne verdunstet, mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Gewichtszunahme der bei 100° getrockneten Kugelröhre ergibt ausserdem die sich an die Wandungen derselben festgesetzte Kieselsäure.

A. Tamm[2]) macht weitere Mittheilungen über die Bestimmungen des Phosphors im Eisen (vgl. J. 1883. 20) nach folgenden vier Verfahren.

I. Lösung des Eisens in Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., 12 Kubikcentim. für jedes Gramm Eisen, unter Kochen auf einer erhitzten Eisenplatte von etwa 1 Centim. Stärke und rasche Fortsetzung des Kochens bis zur Trockne, worauf das getrocknete Eisensalz eine Stunde lang auf der Platte in der Schmelztemperatur des Zinns oder mindestens von 200° erhalten wird. Hierauf Lösung der getrockneten Substanz in Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spec. Gew., etwa 6 Kubikcentim. für jedes Gramm Eisen, nochmaliges schnelles Einkochen der Lösung bis zur Trockne, Lösen in Chlorwasserstoffsäure wie vorher, Abdampfen der überschüssigen Säure, soweit ohne Trocknung des Eisen-

1) Journ. Chem. Soc. 260 S. 260.
2) Chemic. News 49 S. 208; Jern-Kont. Ann. 1884 Heft 1; Stahl und Eisen 1884 S. 339.

salzes möglich; Zusatz von Wasser (ein- bis zweimal das Volum der Lösung) und Abfiltriren der Kieselsäure. Er fand, dass das starke Eintrocknen der salpetersauren Eisenlösung ohne vorhergehenden Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die sicherste Methode ist, den Phosphor vollständig fällbar mit Ammoniummolybdat zu erhalten. Die zweite Trocknung ist dagegen nicht nöthig, um den Phosphor vollständig zu erhalten; da dieselbe aber nur einen geringen Zeitaufwand erheischt und die Kieselsäure dadurch leichter filtrirbar wird, so ermöglicht sie in den meisten Fällen eine Zeitersparniss. Dieses Verfahren gibt die zuverlässigsten Resultate.

II. Lösung des Eisens in Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. unter Erhitzung im Wasserbade, Abdampfen nach vollständiger Lösung des Eisens im Wasserbade bis zur Trockne, Lösung in einer Mischung von je 3 Kubikcentim. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. und 2 Kubikcentim. Salpetersäure für jedes Gramm Eisen, Verdünnung mit Wasser, 4 Kubikcentim. für jedes Gramm Eisen und Abfiltriren der Kieselsäure. Dieses Lösungsverfahren gibt dieselben Resultate, wie wenn nach der Lösung in Salpetersäure diese, ohne zur Trockne getrieben zu werden, nur bis zur Hälfte ihres ursprünglichen Volums abgedampft, mit gleichviel Wasser verdünnt und dann abfiltrirt wird. Beide Methoden geben jedoch beim Ausfällen mit Ammoniummolybdat nur zwei Drittel bis höchstens drei Viertel des Phosphorgehaltes. Da diese Lösungsmethode II, vorher allgemein benutzt in Schweden, auch von Tamm bis gegen Schluss des März 1881 angewandt wurde, so geben alle seine Phosphorbestimmungen vor dieser Zeit nicht mehr als $^2/_3$ bis höchstens $^3/_4$ des thatsächlichen Phosphorgehaltes.

III. Lösung des Eisens in Salpetersäure wie bei I, Einkochen der Lösung bis zur Dickflüssigkeit, Zusatz von Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spec. Gew., 6 Kubikcentim. für jedes Gramm Eisen, Fortsetzung des Eintrocknens, hierauf Erhitzung bis auf wenigstens 200° während einer Stunde, Lösung der getrockneten Substanz in Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen des Säureüberschusses, Zusatz von Wasser und Abfiltriren der Kieselsäure. Dieses Verfahren hat allerdings zuweilen mit dem Ammoniummolybdat das gleiche Resultat geliefert wie I, oft aber auch ein kleineres. Um damit die Phosphorsäure vollständig fällbar mit Ammoniummolybdat zu erhalten, scheint es erforderlich, nach dem Eintrocknen bis auf nahezu 300° zu erhitzen, diese Temperatur ist aber auf einer Eisenplatte schwer zu erreichen und für das Glasgefäss gefährlich. Tamm hält deshalb die Lösung nach I für empfehlenswerther.

IV. Lösung des Eisens wie bei III, nur mit dem Unterschiede, dass nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure das Einkochen nicht bis zur Trockne fortgesetzt wird, sondern nur soweit, als ohne das Eisensalz einzutrocknen angänglich, worauf Wasser zugesetzt und die Kieselsäure abfiltrirt wird. Dieses Verfahren ist nicht empfehlenswerth, weil dabei die Kieselsäure das Filter verstopft. — Ein strenges Eintrocknen bei nach III ausgeführten Proben macht die Phosphorsäure nicht vollstän-

diger fällbar als blosses Kochen mit Königswasser ohne jedes Eintrocknen nach IV. Beide Methoden geben sicher zu geringe Resultate, doch immer noch um soviel grössere als die nach II, dass ein erheblicher Theil der Phosphorsäure, die nach II nicht fällbar, als bei IV nur durch Kochen mit starkem Königswasser fällbar angenommen werden muss. Dass die Phosphorsäure, welche nach Lösung des Eisens in Salpetersäure mit Ammoniummolybdat nicht fällbar, durch starkes Eintrocknen nach I fällbar wird, kann somit nicht dadurch erklärt werden, dass sie durch das Eintrocknen in Verbindung mit dem Eisenoxyd gebracht und dadurch in eine fällbare Modifikation übergeführt wird. Es scheint vielmehr das Resultat nach IV der Ansicht eine weitere Stütze dafür zu geben, dass der Grund, weshalb bei Lösung des Eisens in Salpetersäure die Phosphorsäure zum Theil unfällbar wird mit Ammoniummolybdat, organischen Säuren zuzuschreiben sei, welche bei der Lösung durch die gebundene Kohle gebildet werden. Dass diese Säuren bei der Methode I völlig zerstört werden, erhellt daraus, dass weisses Roheisen darnach jederzeit mit Molybdat Niederschläge von reingelber Farbe gibt, wogegen man mit demselben Roheisen nach II, aber auch nach III und IV Lösungen und Molybdatniederschläge von mehr oder weniger dunkler, brauner Farbe erhält, welche genannten Säuren zuzuschreiben ist. Diese, die Einwirkung der Kohle betreffende Annahme wird auch nicht dadurch widerlegt, dass die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd völlig ausgefällt werden kann, weil dabei die Auflösungskraft der organischen Säuren durch voraufgegangene Neutralisirung aufgehoben wird. Nach Tamm kann man deshalb als allgemeine Regel aufstellen, bei Phosphorbestimmungen in Eisen muss man dessen Lösung so behandeln, dass die Wirkung organischer Säuren vernichtet wird, sei es, indem man sie zerstört oder neutralisirt und die Phosphorsäure in Verbindung mit dem Eisenoxyd ausfällt; ersteres ist wohl am sichersten und einfachsten durch die Lösungsmethode I zu erreichen. Beim Abfiltriren der Kieselsäure wird die Lösung in einen Becher aufgenommen, welcher mit Ammoniak ausgewaschen und mit reinem Wasser gespült wurde, ohne Austrocknung mit einem Handtuche oder etwas Aehnlichem, da sich sonst der Molybdatniederschlag am Boden des Bechers und seinen Seiten festsetzt. Zur Vermeidung einer übermässigen Menge Waschwassers benutzt man für die Kieselsäure ein möglichst kleines Filter. Die abfiltrirte Lösung, welche für ein Gramm Eisen nicht über 20 und für 5 Grm. Eisen nicht über 50 Kubikcentim. betragen soll, wird mit ihrem Volum Molybdänflüssigkeit versetzt, dargestellt nach Eggertz' Vorschrift durch Lösung von 100 Grm. reiner Molybdänsäure oder einer entsprechenden Menge Molybdänsäurehydrat in 422 Kubikcentimeter Ammoniak von 0,95 spec. Gew. und Einbringen dieser Lösung unter Umrühren in 1250 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. oder indem man 123 Grm. krystallisirtes, im Handel vorkommendes Ammoniummolybdat in 333 Kubikcentim. Ammoniak von 0,95 spec. Gew. und 62 Kubikcentim. Wasser löst und die Lösung zu 1250 Kubik-

centim. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. zusetzt. Ist der Phosphorgehalt nicht sehr gross, so wird mehr Molybdänflüssigkeit zugesetzt, so dass für jedes Milligramm Phosphor ein Zusatz von 2 Kubikcentimeter Molybdänflüssigkeit angewandt wird. Die Lösung wird sodann während 4 Stunden auf 40° erwärmt, worauf man die klare Flüssigkeit mit einem Glasheber abzieht, dessen kürzerer Schenkel am Ende zugeschmolzen, einen Centimeter höher aber mit einem Loche versehen ist, so dass das Abziehen der Flüssigkeit ohne Mitnahme des Niederschlages erfolgt. Man nimmt hierauf den Niederschlag auf ein bei 120° getrocknetes, genau gewogenes Filter von nicht über 5 Centim. Durchmesser. Bei Ausführung zahlreicher Proben auf einmal ist es nicht einmal nothwendig, alle Filter vor dem Wiegen zu trocknen, man kann sich recht wohl damit begnügen, alle Filter ungetrocknet unmittelbar nacheinander zu wiegen und dann nach dem Trocknen bei 120° die Feuchtigkeit des einen oder andern zu bestimmen und bei allen den gleichen Feuchtigkeitsgehalt abzuziehen. In der Regel pflegt derselbe bei allen gleichzeitig gewogenen Filtern der gleiche zu sein, selbst zu verschiedenen Zeiten sind die Unterschiede bei in der Zimmerwärme aufbewahrtem Filtrirpapiere unbedeutend. Man wäscht den Molybdatniederschlag mit Wasser, welches mit 1 Proc. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. versetzt ist, wobei derselbe nicht merkbar gelöst wird, obwohl er bei langdauernder Behandlung mit salpetersäurehaltigem Wasser nicht unbedeutend gelöst wird. Das Waschen kann durch Absaugen beschleunigt werden; man wäscht nur so lange, als mit gelbem Blutlaugensalz eine Eisenreaction erhalten wird oder ein Tropfen nach dem Abdampfen einen merkbaren Flecken hinterlässt. Alsbald nach Beendigung des Waschens wird der Trichter in ein auf 120° erwärmtes Luftbad gebracht und nach erfolgtem Trocknen das mit der Pincette aufgenommene Filter mit abwärts gekehrter Spitze in einem vorher auf der Wage tarirten Porzellantiegel u. dgl. gewogen. Der bei 120° getrocknete Niederschlag enthält 1,64 Proc. Phosphor.

Die Molybdat-Magnesiamethode wurde in folgenden drei Abarten ausgeführt: a) Die Ausfällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat und das Waschen des Niederschlages geschah nach der oben beschriebenen Molybdatmethode; die Auflösung des Molybdatniederschlages und die abermalige Fällung mit Magnesialösung wurde nach den Vorschriften ausgeführt, welche Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse gibt. — b) Die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung wird zu möglichst geringem Volum eingedampft, mit 10 Kubikcentim. Ammoniumnitratlösung versetzt, bereitet durch Mischung von Ammoniak von 0,95 spec. Gew. mit Salpetersäure von 1,26 spec. Gew. bis zu schwachsaurer Reaction, worauf man unter dreistündiger Erwärmung auf 50° die Fällung mit Molybdänflüssigkeit vornimmt. Der Niederschlag wird mit obiger Ammoniumnitratlösung gewaschen und weiter behandelt wie bei a. — c) Die Eisenlösung wird genau nach der Vorschrift von Troilius (vgl. S. 18) behandelt.

Da die angeführten Versuche ergeben, dass nach a gleich grosse Resultate wie nach b oder c erhalten werden, so liegt kein Zwang vor, beim Fällen mit Molybdänflüssigkeit Ammoniumnitrat zuzusetzen oder den Molybdatniederschlag mit Ammoniumnitrat oder verdünnter Molybdänflüssigkeit auszuwaschen. — Die Acetat-Magnesiamethode wurde nach Riley[1]) ausgeführt. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung von 5 Grm. Eisen, nach II oder III gelöst, wurde nach Reduction mit schwefligsaurem Natrium, Verkochen der überschüssigen Schwefligsäure, Zusatz von phosphorfreier Eisenoxydlösung mit 0,35 Grm. Eisen und Neutralisirung mit Ammoniak, die Phosphorsäure mit Natriumacetat ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und in starker Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung durch Abdunsten auf möglichst kleines Volum gebracht, mit 12 Grm. Citronensäure in gesättigter Lösung versetzt und mit Ammoniak von 0,95 spec. Gew. neutralisirt, worauf mit Magnesialösung und Ammoniak von 0,91 spec. Gew. ausgefällt wurde. Am folgenden Tage, nachdem sich Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat gebildet, wurde stark umgerührt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen, hierauf der Niederschlag filtrirt, mit Ammoniakwasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Tamm empfiehlt auf Grund dieser Versuche als die passendste Methode für Phosphorbestimmungen in Eisen die unter I beschriebene Eisenauflösung und die Phosphorsäurebestimmung nach der auf Eggertz' Untersuchungen begründeten Molybdatmethode mit der im Vergleich zu den Magnesiamethoden gleich zuverlässige Resultate mit grösserer Schnelligkeit gewonnen werden. Zuzugestehen ist indessen, dass, wenn es sich um grössere Phosphorgehalte bis zu 1 oder 2 Proc. handelt, das Trocknen und Wägen der Molybdatniederschläge schwieriger sein kann und dass in diesem Falle die Auflösung nach I und die Molybdatmagnesiamethode den Vorzug verdient. Die Acetatmagnesiamethode ist überall zu schwierig, um als praktische Eisenprobe empfohlen werden zu können, aber als Controle in zweifelhaften Fällen bei mit der Molybdatmethode ausgeführten Phosphorbestimmungen ist dieselbe der Molybdatmagnesiamethode weitaus vorzuziehen, weil die erstere durch und durch auf ganz anderen Principien beruht, während letztere, falls das Eisen nicht in richtiger Weise aufgelöst wird, die gleichen Fehler wie die Molybdatmethode geben kann (vgl. S. 32).

Um den Phosphorgehalt eines Eisenerzes zu bestimmen, löst man das feinverriebene Erz entweder in Königswasser oder in starker Chlorwasserstoffsäure; letztere gestattet eine schnellere Lösung. Man muss indess wohl zusehen, dass das Erz lange genug mit der Säure digerirt werde, bevor das Abdampfen behufs der Abscheidung der Kieselsäure vor sich geht. Nachdem die Kieselsäure abgeschieden, wird wie bei den Phosphorbestimmungen im metallischen Eisen verfahren. Zur Controle solcher Proben von Erzen wurde zuweilen auch der Phosphor-

1) Journ. of the Chem. Soc. 1878.

gehalt der daraus erschmolzenen Roheisenregulus bestimmt und von diesem 0,003 Proc. abgezogen, welche Tamm als aus dem zur Reduction des Erzes und zur Kohlenbildung im Roheisen verwendeten Holzkohlenpulvers stammend ansah, und dabei gut zutreffende Resultate erhalten. So fand er z. B. in einem Erze 0,75 Proc. Phosphor. Dies Erz gab im Tiegel 52 Proc. Roheisen mit 1,43 Proc. Phosphor, entsprechend 0,744 Proc. des Erzes. Mit Soda geschmolzen, in Königswasser gelöst und die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise abgeschieden, ergab das Erz 0,743 Proc. Phosphor.

Die Bestimmung des Phosphors und Mangans im Eisen beschreibt M. Troilius[1]). Zur Phosphorbestimmung löst man 5 Grm. Borspäne in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und dunstet im Becherglase auf der Platte ein. Gegen Ende des Abdunstens setzt man Chlorwasserstoffsäure von 1,19 bis 1,20 spec. Gew. zu und setzt das Abdunsten fort, bis aller rother Dampf aufhört. Bei Untersuchung von Eisenmangan und anderen kohlenstoffreichen Eisensorten dauert das Eintrocknen etwas länger als bei kohlenstoffarmen Proben. Nach Erkalten des Becherglases setzt man starke Chlorwasserstoffsäure zu und kocht, bis Alles gelöst und der Säureüberschuss entwichen ist; dann giesst man heisses Wasser zu und filtrirt den Kieselniederschlag ab, wäscht ihn mit verdünnter Salpetersäure und heissem Wasser und verwendet ihn zur Bestimmung des Siliciums. Dem Filtrat setzt man 20 Kubikcentim. starke Salpetersäure und 80 Kubikcentim. Molybdänlösung hinzu. Diese erhält man durch Auflösen von 1 Th. Molybdänsäure in 4 Th. Ammoniak (0,96 spec. Gew.) mit Zusatz von 15 Th. Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) unter starkem Umrühren; nach einigen Tagen Stehen hebert man die klare Lösung vom Bodensatz ab. Nach der Molybdänlösung setzt man endlich 20 Kubikcentim. Ammoniak von 0,88 spec. Gew. zu und schüttelt, bis der Eisenniederschlag sich gelöst hat. Der gelbe Niederschlag setzt sich dann sofort ab und bleibt 24 Stunden bei 40° Wärme stehen. Hierauf hebert man die klare Lösung ab, den Niederschlag nimmt man auf das Filter, wäscht ihn gut mit Wasser, welches zur Hälfte mit jener Molybdänlösung versetzt ist, löst in verdünntem und gewärmtem Ammoniak, gibt die Lösung wieder durch das Filter und sammelt das Filtrat in einem Becherglas von 100 Kubikcentim. Inhalt. Die Flasche und das Filter wäscht man mit ammoniakhaltigem Wasser und lässt die Lösung im Becherglas vollständig erkalten. Nach Zusatz von 2,5 Kubikcentim. Chlorwasserstoffsäure (1,12 spec. Gew.) und ein paar Tropfen Ammoniak zum Lösen des gefällten gelben Salzes, auch 10 Kubikcentim. Magnesiamischung[2]) schüttelt

1) Jern-Kont. Ann. 1883 S. 466; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 284; Iron 22 S. 397.

2) Die Mischung besteht aus 11 Th. krystallisirtem Chlormagnesium in 28 Th. Chlorammonium, gelöst in 130 Th. Wasser mit Zusatz von 70 Th. Ammoniak (0,96); dieselbe muss unter mehrmaligem Umschütteln 2 Tage stehen und wird dann filtrirt.

man die Flasche, bis deutlicher Niederschlag erfolgt. Bei über 0,2 Proc. Phosphorgehalt hat man nur kurz zu schütteln, bei niedrigerem aber länger. Nach weiterem Zusatz von 5 Kubikcentim. Ammoniak (0,96) lässt man die Mischung 5 Stunden stehen. Die Lösungsmenge im Becherglas ist bei allen Proben auf 50 Kubikcentim. zu erhalten. Dadurch erhält man sehr genaue und gleichförmige Resultate. Den Niederschlag filtrirt man auf einem kleinen Filter und wäscht mit höchstens 100 Kubikcentim. kaltem Gemenge aus 1 Th. Ammoniak (0,96) und 3 Th. Wasser. Das Filter legt man noch nass in einen gewogenen Platintiegel, erhitzt es allmählich zum Glühen und wägt es schliesslich als Magnesiumpyrophosphat mit 28 Proc. Phosphorgehalt. Ist der Niederschlag nicht rein weiss, so feuchtet man ihn mit wenig Salpetersäure an und glüht noch einmal.

Zur Bestimmung des Mangans löst man 5 Grm. Bohrspäne von Stahl oder Eisen, 0,5 Grm. Spiegeleisen oder 0,2 Grm. Ferromangan, verdunstet fast zur Trockne, löst in Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und kocht auf etwa 100 Kubikcentim. ein, wobei die Salzsäure vollständig ausgetrieben wird. Hierauf setzt man kleine Krystalle von Kaliumchlorat vorsichtig hinzu. Beim beginnenden Zusatz entweichen reichlich gelbe Dämpfe, welche aber bei fortgesetztem Kochen aufhören und die braune Manganlösung zeigt sich bald. Man setzt noch einige Krystalle jenes Salzes zu und verlängert das Kochen noch eine Weile. Hierauf setzt man kalte, starke Salpetersäure hinzu und filtrirt auf Asbest im Glasrohr mit Hilfe der Saugpumpe. Dabei wäscht man zweimal mit der starken Säure und viermal mit kaltem Wasser aus. Anstatt kalte Säure zuzusetzen, kann man das Becherglas mit seinem Inhalt vor dem Filtriren auch von selbst erkalten lassen; dies dauert aber länger. In beiden Fällen beugt man einem Verlust durch Bildung von Kaliumpermanganat vor. — Hat man Spiegeleisen und Ferromangan zu behandeln, so genügt es nicht, mit Kaliumchlorat in der kochenden Salpetersäurelösung einmal zu fällen, sondern man muss, um vollständige Fällung zu erreichen, neue Säure zusetzen, aufkochen und mehr Kaliumchlorat zusetzen, und dies zwei- bis dreimal wiederholen. Ein Zusatz von reinem Eisenoxydnitrat erleichtert dabei die Bildung des Niederschlages. Spiegeleisen und Ferromangan löst man auch am besten in verdünnter Salpetersäure, worauf man die Lösung mit der starken Säure einkocht. Derartige Manganbestimmungen im Spiegeleisen und Ferromangan müssen aber immer mit der indirekten Bestimmung verbunden sein. — Nach dem Filtriren bläst oder schabt man von dem Glasfiltrirrohr den Inhalt in das Becherglas zurück, in welchem die Fällung ursprünglich erfolgte. Aus einer Pipette setzt man dann 100 Kubikcentim. einer Lösung von Eisensulfat in verdünnter Schwefelsäure hinzu (ungefähr 10 Grm. $FeSO_4 . 7 H_2O$ im Liter Wasser). Diese Eisensulfatlösung titrirt man zunächst mittels Kaliumbichromat (etwa 14 Grm. im Liter) und Eisencyankalium; hierdurch bestimmt man, wie viele Kubikcentimeter Kaliumbichromat 100 Kubikcentim. Eisensulfat entsprechen. Die

Manganfällung schüttelt man im Becherglas gut um, da sie sich so schneller löst als bei blossem Umrühren; ist jeder Niederschlag verschwunden, so titrirt man den nicht oxydirten Theil des Eisensulfats mit Bichromat. Durch die Differenz erfährt man so, wie viel Eisensulfat vom MnO_2 oxydirt wurde. Den Eisentiter multiplicirt man mit 0,491 und erhält den Mangantiter nach der Formel: $2FeO + MnO_2 = Fe_2O_3 + MnO$, oder $55:112 = 0{,}491$. Wenn z. B. 100 Kubikcentim. Eisensulfat 15 Kubikcentim. Bichromat mit einem Eisentiter von 0,012 Grm. Fe im Kubikcentimeter entsprechen, den man durch Titriren mit einer gewogenen Menge von Ammoniumeisensulfat, welches $^1/_7$ Eisen enthält, bestimmt, und wenn ferner von dieser Bichromatlösung 10 Kubikcentim. zum Titriren des vom MnO_2 nicht oxydirten Theiles des Eisensulfates verbraucht wurden, so erhält man die Manganmenge: $(15-10) \times 0{,}012 \times 0{,}491 = 5 \times 0{,}00589$, oder wenn zur Probe 5 Grm. Bohrspäne verwendet wurden, 0,589 Proc. Mangan (vgl. J. 1883. 19). — Blei, Kobalt, Nickel, Kupfer u. s. w. können, wenn sie vorhanden sind, zusammen mit Mangansuperoxyd gefällt werden und wirken auf das Eisensulfat oxydirend. Bisweilen erhält man beim Zusatz des Eisensulfates auch eine charakteristische rothe Färbung, welche Kobalt angibt.

Zur Bestimmung des Arsens in Eisen und Stahl löst E. Lundin[1]) 6 Grm. Eisen in einem Becherglase von mindestens 300 Kubikcentim. Inhalt mittels 70 Kubikcentim. Salpetersäure mit 1,2 spec. Gew. auf. Nach erfolgter Auflösung thut man die Lösung in eine Porzellanschale von etwa 150 Kubikcentim. Inhalt, versetzt sie mit 40 bis 45 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. und verdampft, bis die letzte Spur Salpetersäure entwichen ist. Beim Abdunsten rührt man mit einem Glasstabe fleissig um, um das starke Aufkochen zu verhüten. Das Abdampfen auf dem Sandbade setzt man fort, bis ein Theil Schwefelsäure mit fortgeht und in der Masse keine Blasen mehr erscheinen. Die rückständige und von Salpetersäure vollständig befreite Masse bringt man in einen 300 Kubikcentim. fassenden Setzkolben und setzt dann 8 bis 12 Grm. feinvertheiltes schwefelsaures Eisenoxydul zu, um die Arsensäure in Arsenigsäure zu reduciren, weil bei der Destillation mit Salzsäure das in der Probe befindliche Arsen nicht überdestillirt, wenn es als Arsensäure vorhanden ist. Zuletzt bringt man in den Kolben 70 Kubikcentim. Salzsäure mit 1,19 spec. Gew. In den Kolben steckt man dann einen Kautschukpfropfen mit einer durchgehenden gebogenen Glasröhre, welche durch einen Schlauch mit einer 50 Kubikcentim. grossen Pipette verbunden ist. Den Kolben hängt man an der gebogenen Glasröhre auf und die Pipette stellt man in einen Becher mit 300 Kubikcentim. destillirtem Wasser so, dass die Spitze ungefähr 12 Millim. unter die Wasserfläche kommt. Unter den Kolben stellt man einen Bunsen'schen Brenner mit einer 30 Millim. hohen Flamme, wobei man

1) Jern-Kont. Ann. 1884 Heft 2; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 466; Stahl und Eisen 1884 S. 485.

die Spitze derselben etwa 120 bis 140 Millim. unter dem Kolben hält. Die nun beginnende Destillation setzt man fort, bis der erweiterte Pipettentheil warm zu werden beginnt; dann ist alles Arsen als Arsenchlorid ($As\,Cl_3$) überdestillirt, wozu gewöhnlich 15 bis 20 Minuten erforderlich sind. Das vollständig im Becher befindliche Destillat erwärmt man auf 60 bis 70° und leitet dann unter anhaltendem Erwärmen einen raschen Schwefelwasserstoffstrom ein, bis der Niederschlag sich vollkommen abgeschieden hat. Eine bleibende Schwefeltrübung lässt befürchten, dass infolge von vorhandenem Chlor nicht alles Arsen überdestillirte, auch kann man die erhaltene Fällung ($As_2\,S_3$), als mit Schwefel verunreinigt, nicht direkt wägen, sondern muss sie zuvor mit Schwefelkohlenstoff behandeln. — Ist die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so leitet man unter fortgesetztem Erwärmen sofort einen Kohlensäurestrom hinein, bis man kaum noch Schwefelwasserstoff riecht, welcher beim Filtriren Schwefelausfällen bewirken kann. Den Niederschlag nimmt man möglichst schnell auf ein tarirtes Filter, trocknet ihn bei 100 bis 110° und wägt. Der Niederschlag enthält 60,98 Proc. Arsen.

Zur Bestimmung des Arsens in Eisenerzen, werden 4 Grm. fein gepulverte Erze bei mässiger Wärme nahezu 12 Stunden mit 40 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. behandelt, worauf das Digeriren unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure von 1,19 spec. Gew. noch ebenso lange Zeit fortgesetzt wird. Hierauf wird bis nahe zur Trockne eingedampft, Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. zugesetzt und sodann die Probe geradeso weiterbehandelt, wie vorher bei der Arsenikbestimmung in Eisen angegeben. Während des Digerirens und Eindampfens muss sehr darauf gehalten werden, dass die Salpetersäure in Ueberschuss vorhanden, weil andernfalls zu gewärtigen ist, dass Arsenik fortgeht. — Lundin arbeitete längere Jahre mit arsenikhaltigen Erzen, aus denen Eisen hergestellt wurde, welches bei der Schwefelprobe mit Silberblech höchstens 0,03 Proc. Schwefel hatte, und doch war das daraus hergestellte Stabeisen mitunter im höchsten Grade rothbrüchig bei der Schmiedeprobe. Bei diesen Schmiedeproben bemerkte er zuweilen, dass das Eisen bei einer höheren Temperatur als der gewöhnlichen Rothbruchwärme brüchig wurde. — Dass bei Anwesenheit von Arsenik die Probe mit Silberblech im Stiche lassen kann, dürfte daraus zu erklären sein, dass Schwefelarsenik in verdünnten Säuren unlöslich ist; Folge hiervon ist, dass der mit Arsenik verbundene Schwefel eine Reaction auf das Silberblech auszuüben nicht vermag. — Vergleichende Analysen ergaben folgende Resultate: (siehe Tabelle S. 22).

Das Stabeisen Nr. 1 war sehr brüchig, dasjenige Nr. 2 dagegen in jeder Beziehung von bester Beschaffenheit.

Zur Nachweisung von Zink in Eisenerzen wird nach A. Deros[1]) die salzsaure Lösung von 1 Grm. Erz unter Umrühren in

1) Compt. rend. 97 S. 1069.

	Arsenikgehalt in Procenten	Schwefelgehalt in Procenten ermittelt	
		mit Silberblech	durch Fällung mit Chlorbaryum
Roheisen	0,07	0,03	0,055
"	0,03	0,03	0,035
Stabeisen Nr. 1	0,09	0,03	0,042
" Nr. 2	0,045	0,015	0,022

überschüssige Ammoniakflüssigkeit gegossen. Das Gemisch unterwirft man der Elektrolyse in einem als positiver Pol dienenden Platintiegel; als negativer Pol dient ein Platinspatel oder ein abgeplatteter Draht. Der Strom muss stark genug sein, um 300 bis 400 Kubikcentim. Knallgas in der Stunde zu entwickeln. Nach 3 bis 4 Stunden, während welcher man sich überzeugen muss, dass die Flüssigkeit stets stark nach Ammoniak riecht, entfernt man den Platinspatel und wäscht ihn mit destillirtem Wasser ab. Sodann löst man den grauen Ueberzug desselben mittels einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche man in einer Platinschale sammelt. Nach Hinzufügen eines Tropfens verdünnter Kobaltchlorürlösung verdampft man über einem Bunsen'schen Brenner zur Trockne und erhitzt zur Rothgluth. Ist Zink vorhanden, so entsteht eine charakteristische grüne Färbung, welche noch bei Vorhandensein von 0,5 Milligrm. Zink in der gelösten Probe von 1 Grm. sehr deutlich ist. — Zur Bestimmung des Zinks wird die salzsaure Lösung von 1 Grm. Eisenerz in überschüssiges Ammoniak gegossen und das Gemisch in einer Platinschale der Elektrolyse unterworfen. Ist nach etwa 12 Stunden das Zink völlig gefällt, so wird das als negativer Pol dienende Platinblech in destillirtes Wasser und dann in eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat von 8 bis 10° B getaucht. Es löst sich allein das Zink und die alkalische Lösung wird darauf von Neuem der Elektrolyse unterworfen. Man kann sich dabei zweckmässig des Riche'schen Apparates bedienen. Das Zink bildet dann auf dem tarirten Kegel einen grauen sehr anhaftenden Niederschlag, der binnen 6 bis 8 Stunden vollständig erfolgt. Man wäscht nun zunächst mit destillirtem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether, trocknet bei 90 bis 100° und wägt. Das Waschen mit destillirtem Wasser erfolgt zweckmässiger Weise ohne Unterbrechung des Stromes.

Zur Nachweisung von Blei wird 1 Grm. des gepulverten Eisenerzes in Salzsäure gelöst, dann setzt man 3 bis 4 Grm. Cadmium zu, weil das ebenso wirkende Zink schwer bleifrei zu haben ist. Ist durch schwaches Erwärmen die Einwirkung beendet, so giesst man die Flüssigkeit von dem niedergeschlagenen Blei ab und wäscht sehr sorgfältig aus, besonders um alles Mangan zu entfernen, welches sonst nachher am positiven Pole als braunes Superoxyd mit niedergeschlagen

werden würde. 5 bis 6 Kubikcentim. Salpetersäure lösen nun Cadmium und Blei leicht auf, worauf man das Ganze in den Tiegel des Riche'-schen Apparates bringt und der Elektrolyse unterwirft, indem man den Tiegel als negativen und den Kegel als positiven Pol einer Batterie dienen lässt. Nach 4 bis 5 Stunden ist das Blei vollständig als Superoxyd am positiven Pole niedergeschlagen, worauf man dasselbe auswäscht, trocknet und wägt.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisenerzen und Schlacken wird nach C. G. Särnström[1]) die Probe zur Abscheidung der Kieselsäure in gewöhnlicher Weise behandelt, dann das, alles Eisen als Oxyd enthaltende Filtrat mit Natriumbicarbonatlösung versetzt und auf Mangan titrirt (vgl. J. 1883. 9). Dabei muss sowohl die Natriumbicarbonatlösung als auch das Wasser, welches zur Verdünnung der Probe benutzt wird, durch Zusatz einiger Tropfen Chamäleonlösung von reducirenden Stoffen befreit werden. Ausserdem muss bei Manganbestimmungen immer darauf gesehen werden, dass die Lösung vor dem Ausfällen des Eisens mit Natriumbicarbonat nicht neutral, sondern ein wenig sauer und durch Wasser zu 100 Kubikcentim. verdünnt sei. Die Lösung wird auf diese Weise mehr gesättigt mit Kohlensäure, als wenn die Verdünnung erst nach der Fällung des Eisens erfolgt und freie Kohlensäure in der Lösung ist nöthig zum vollen Gelingen des Titrirens. Nach dem Titriren lässt man absetzen und giesst die klare Lösung auf ein Filter, decantirt einigemale mit kaltem Wasser, worauf man den Becher wieder mit Wasser füllt, welches mit 1 Kubikcentim. oder so viel Essigsäure versetzt ist, dass deutlich saure Reaction eintritt. Hierauf wird 10 Minuten zum Kochen erhitzt. Wurde die Lösung durch Essigsäure zu sauer, so dass ein Theil des Eisenniederschlags beim Kochen sich löst, so werden einige Tropfen Ammoniak zugegeben, doch nicht mehr, als die Lösung noch deutlich sauer reagirt, wenn das Eisen bei erneutem Kochen wieder ausfällt. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so giesst man die klare Lösung auf dasselbe Filter wie beim Decantiren, wonach der Niederschlag, welcher aus Eisenoxyd, Thonerde und Mangansuperoxyd besteht, gleichfalls aufs Filter genommen und mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Will gegen das Ende des Waschens sich etwas Eisen lösen und durchs Filter gehen, so setzt man dem Waschwasser einige Tropfen Ammoniak zu. Das Filtrat wird mit 10 Kubikcentim. Chlorwasserstoffsäure versetzt und auf etwa 150 Kubikcentim. eingedunstet; hierauf wird Kalk und Magnesia auf gewöhnliche Weise ausgefällt. — Wenn man das Eisen zur Titrirung von Mangan mit Natriumbicarbonat fällt, so gehen Kalk und Magnesia in Lösung und bleiben somit beim Decantiren zum allergrössten Theile von Eisen, Mangan und Thonerde getrennt. Der Rest wird beim Kochen der essigsauren Lösung ausgezogen. Auf diese Weise erhält man ausserdem den Niederschlag

---

1) Jern-Kont. Ann. 1883 Heft VII. 7; Stahl und Eisen 1884 S. 127.

ziemlich leicht frei von Alkali und durch Wiegen desselben nach vorherigem Glühen die Gesammtsumme des Eisenoxyds, der Thonerde und des Manganoxydoxyduls. Das Eisen wird hierauf in gewöhnlicher Weise durch den Titer bestimmt, die Thonerde erhält man durch Abzug des Eisenoxyds und des Manganoxydoxyduls von der Gesammtsumme. Bei dem Titriren des Mangans wird gerade $^2/_3$ so viel Mangan zugesetzt, als vorher in der Probe war, und muss natürlich abgezogen werden, um den Gehalt an Thonerde zu ermitteln. Wenn also der gefundene Mangangehalt = a war, so wird der im Niederschlag enthaltene = a + $^2/_3$a = 1,66a, der in Oxydoxydul verwandelt = 1,66a × 10,000 : 7,204 = 2,31a wird; ist ferner der Eisengehalt = b und die Summe von Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxydoxydul = c, so ist die Thonerde = c — 2,31a — 106 : 7.

Zur Bestimmung von Silicium in Eisen und Stahl werden nach H. v. Jüptner[1]) die Eisenspäne in rauchender Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit wird zur Trockne gebracht, mit rauchender Salzsäure erwärmt, verdünnt und filtrirt; sodann wird der Rückstand sammt Filter verascht und gewogen. Die Reinigung der Rohkieselsäure geschieht durch Kochen mit rauchender Salzsäure, Verdünnen, Filtriren und Veraschen. — Zur Bestimmung der Kieselsäure aus der Differenz wird die abgewogene Rohkieselsäure mit Fluorwasserstoffsäure übergossen und abgeraucht; die hierbei entstehende Gewichtsabnahme wird als Kieselsäure berechnet. Als Gegenversuch diente die Bestimmung nach Drown und Shimer (J. 1883. 25).

Halbirtes Roheisen.	Silicium	
als rohe Kieselsäure	1,64 Proc.	1,72 Proc.
durch Aufschliessung der Rohkieselsäure	1,54	1,54
Kochen mit HCl der Rohkieselsäure	1,57	1,56
Abrauchen mit HF der Rohkieselsäure	1,49	1,51
nach Drown u. Shimer	1,508	1,512
Bessemerblech.		
als rohe Kieselsäure	0,0498 Proc.	0,0491 Proc.
durch Aufschliessung der rohen Kieselsäure	0,0373	0,0370
„ Kochen mit HCl der rohen Kieselsäure	0,0373	0,0371
„ Abrauchen mit HF der rohen Kieselsäure	0,0328	0,0306
nach Drown u. Shimer	0,0369	0,0375

Die Bestimmung als Rohkieselsäure gibt natürlich zu hohe Resultate, da dieselbe Verunreinigungen, und zwar hauptsächlich Eisen- und Manganoxyd, enthält; dessenungeachtet ist sie für die Zwecke der Betriebscontrole hinreichend und wegen der rascheren Durchführbarkeit empfehlenswerth. Die Bestimmung durch Aufschliessung gibt wohl vollkommen richtige Resultate, hat aber den Nachtheil, dass sie zu lange Zeit in Anspruch nimmt. Die dritte angegebene Methode braucht zu ihrer Durchführung nur unbedeutend länger als die erste und liefert sehr gute Resultate. Die vierte Methode gibt zwar brauchbare Resultate,

1) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 559.

doch fallen dieselben entschieden zu niedrig aus, da die als Verunreinigungen vorhandenen Oxyde in Fluoride übergeführt werden, die aber schwerer als erstere sind. Die letzte Methode liefert recht brauchbare Resultate, namentlich bei Gegenwart von Titan, und ist insbesondere dann zu empfehlen, wenn gleichzeitig Mangan, und zwar nach der Volhard'schen Methode, bestimmt werden soll. Sie hat den einzigen Uebelstand, dass die Sulfatlösung langsam filtrirt, wesshalb die Anwendung einer Filterpumpe fast unerlässlich erscheint. Die Bestimmung der Kieselsäure aus der Differenz gibt auch dann kaum bessere Resultate, wenn die Rohkieselsäure mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure abgeraucht wird, weil die Verunreinigungen der Kieselsäure eine sehr wechselnde Zusammensetzung haben.

P. G. Salom[1]) bespricht die Prüfung von Blechen.

Auf die Spektroskopische Prüfung des Eisens, welche J. Parry[2]) vorschlägt, muss verwiesen werden, da sie für die Technik nicht wohl verwerthbar erscheint.

Die von Bauschinger nach München (22. bis 24. Sept. 1884) berufene Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsmethoden für Materialprüfungen hat für Schmiedeisen und Stahl folgende Regeln aufgestellt: Solche Materialien, welche bei ihrer Verwendung dynamisch beansprucht werden, sind zur vollständigen Feststellung ihrer Qualität auch durch Schlagproben mittels eines Normalschlagwerkes zu prüfen. Den Versuchsergebnissen sollen immer, wenn irgend möglich, ausser Angabe der Abkunft des Probestückes ein mikroskopischer oder chemischer Befund oder beides, endlich Angaben über die Entstehungsart des Probestückes und sonstige etwa gleichfalls feststehende physikalische, chemische oder technische Merkmale gegenüber gestellt werden.

Die Erprobung von Eisenbahnschienen hat aus Gründen der Sicherheit des Verkehres auf Schlag und Druck mittels geeigneter technischer Vorrichtungen obligat zu erfolgen. Die Zerreissprobe hat nur facultativ und nur zum Zwecke weiterer Aufklärung über die Constitution des Schienenmateriales stattzufinden. Es sollen mit Eisenbahnschienen obligatorisch Biegproben auf bleibende Durchbiegung (Elasticität), und auf Biegungsfähigkeit (über die Elasticitätsgrenze) vorgenommen werden. (Die zu ernennende Commission soll ersucht werden, geeignete Probeverfahren für die Abnutzung der Schienen aufzusuchen.) Die Probestücke von Eisenbahnschienen sollen als Flachstäbe aus den äusseren Schichten entnommen werden. — Die Achsen der Eisenbahnfahrzeuge sollen sowohl in der Mitte als auch an den Enden durch geeignete Schlagproben untersucht werden. Diesen Proben können facultativ Zerreissproben beigesellt werden. Besondere Biegproben sollen nicht stattfinden. — Radreifen sind Schlagproben zu unterwerfen; Zerreissproben sollen dabei nicht obligatorisch sein. — Für Brückeneisen[3]) sind Zerreissproben obligatorisch anzustellen, ferner Biegproben mittels ruhigen Druckes, und zwar sowohl in kaltem als in warmem Zustande der Probestücke. — Für Kesselbleche werden die vom Verbande der Dampfkessel-Ueberwachungsvereine in den (sogen. Würzburger) Normen für Schweisseisen vorgeschriebenen

---

1) Journ. Frankl. Inst. 118 S. 45.
2) Chemic. News 49 S. 241; Engineering 38 S. 375.
3) In der Berathung werden Schweisseisen und Flusseisen getrennt behandelt.

Proben [1]) einstimmig angenommen und die Commission beauftragt, zu berathen, inwiefern dieselben auf Flusseisen Anwendung finden sollen. Für Schweisseisen wird noch die facultative Schweissprobe angenommen. — Drähte sollen mit Hilfe von maschinellen Vorrichtungen, die stets gleichförmig arbeiten, einer Verwindungs- und Abbiegeprobe unterworfen werden. Die Zerreissprobe hat in erster Linie zu erfolgen. Drahtseile sollen mit ruhiger Belastung auf Zerreissen geprobt und der gleichen Probe auch unter stossweiser Belastung unterworfen werden. (Schlagprobe.)

Ausführung der Zug- oder Zerreissversuche. Es wird beschlossen bei Zerreissproben a) die Festigkeit, b) die Dehnung nach dem Bruche, c) die Contraktion, d) die Elasticitätsgrenze zu bestimmen. Der Commission wird zugewiesen: die Berichterstattung über die Maximaldehnung und die Bestimmung möglichst vieler Werthe behufs Construktion des Arbeitsdiagrammes.

Dimensionen der Probestäbe. a) Für runde Stäbe sind vier Typen anzunehmen, und zwar von der gleichen Gebrauchslänge von 200 Millim., aber den Durchmessern von 10, 15, 20 und 25 Millim., je nach Bedarf und Möglichkeit. b) Für Bleche sollen die Probestäbe 200 Millim. Gebrauchslänge und einen Querschnitt von 50 Millim. mal Blechdicke erhalten. c) Die Typen der Probestäbe für Flacheisen sollen durch die Commission ermittelt werden. Die Gebrauchslänge ist so zu verstehen, dass die Probestäbe ausser derselben an beiden Enden auf 10 Millim. Länge gleichen Querschnitt erhalten, und dass dann erst der Uebergang zu den Einspannköpfen beginnt, der Schaft also 220 Millim. lang gleichen Querschnitt besitzt. Hiervon sind 200 Millim. zu markiren, einzutheilen und innerhalb dieser Länge die Dehnungen zu beobachten. (Die Erörterung der Prüfungsmethoden für Gusseisen, Kupfer, Bronze und andere Metalle, sowie für Holz wird der zu wählenden Commission zugewiesen.)

Zur Bestimmung der im Schweisseisen eingemengten Schlacke ist nach Ledebur [2]) die von Eggertz vorgeschlagene Behandlung des Eisens mit 5 Th. Jod und 5 Th. Wasser am zuverlässigsten. Ein schlackenreiches Walzeisen gab beim Glühen im Wasserstoffstrome (vgl. J. 1882. 9) 0,515 Proc. Sauerstoff. Wäre derselbe nur an Eisen gebunden und dieses als Oxydul zugegen, so betrüge der Oxydulgehalt 2,32 Proc.; daneben enthielt aber das Eisen 0,01 Proc. Silicium, welches, wie auch spätere Untersuchungen ergaben, als Kieselsäure, d. i. als Schlackenbestandtheil, zugegen war, deren Sauerstoffgehalt in jenen 0,515 Proc. nicht mit einbegriffen war; demnach würde der gesammte Schlackengehalt ungefähr 2,34 Proc. betragen. Die Jodmethode von Eggertz ergab 2,60 Proc. Rückstand. Das Eisen des-

1) nämlich:
- a) für Bleche:
  1) Zerreiss- und Dehnungsprobe,
  2) Biegeprobe,
  3) Schmiede- und Lochprobe;
- b) für Winkeleisen:
  1) Zerreiss- und Dehnungsprobe,
  2) Biegeprobe,
  3) Schmiede- und Lochprobe;
- c) für Nieteisen:
  1) Zerreiss- und Dehnungsprobe,
  2) Biege- und Schmiedeprobe.

2) Stahl und Eisen 1883 S. 601.



selben war bei den verschiedenen Operationen vollständig in Eisenoxyd Fe_2O_3 übergegangen, in welcher Form es jedenfalls nicht in der ursprünglichen Schlacke zugegen gewesen war. Die Analyse des Rückstandes ergab als Bestandtheile desselben:

Kieselsäure . .	0,01	Proc. des Eisengewichtes
Phosphorsäure . .	0,42	„ „ „
Eisenoxyd . . .	2,17	„ „ „
	2,60	Proc.

Jene 0,42 Proc. Phosphorsäure entsprechen 0,18 Proc. Phosphor. Das Eisen enthielt im ganzen, d. h. einschl. des in der Schlacke enthaltenen Phosphors 0,42 Proc. Phosphor; also waren nur 0,42 — 0,18 = 0,24 Proc. desselben mit dem Eisen legirt. Bei den gewöhnlichen Untersuchungen des Schweisseisens pflegt man die Gesammtmenge des Phosphors ohne Rücksicht darauf zu ermitteln, ob derselbe als Phosphoreisen im Eisen selbst oder als Phosphat in der Schlacke zugegen ist. Die vielfach gemachte Beobachtung, dass ein gleicher durch die Analyse nachgewiesener Phosphorgehalt weniger nachtheilig im schlackenreichen Schweisseisen als im schlackenfreien Flusseisen auftritt, wird wenigstens zum Theil auf den Umstand zurückzuführen sein, dass der Phosphorgehalt des ersteren nur theilweise als Bestandtheil des Eisens selbst zugegen war.

Nimmt man an, dass das Eisenoxyd des bei der Untersuchung gefundenen Rückstandes in der Schlacke als Oxydul zugegen gewesen sei, — was immerhin annähernd der Fall gewesen sein muss — so erhält man folgende Gewichtsmenge und Zusammensetzung des Schlackengehaltes:

Kieselsäure	0,01	Proc.
Phosphorsäure	0,42	„
Eisenoxydul	1,95	„
	2,38	Proc.

also ziemlich genau mit dem nach dem gefundenen Sauerstoffgehalte geschätzten Schlackengehalte übereinstimmend. Beim Glühen im trockenen Chlorstrome ergab dasselbe Eisen in einem 1 Grm. schweren Stücke 3,3 Proc. als Feilspäne nur 1,6 Proc.; erstere Zahl ist zu hoch, letztere zu niedrig. Brom in Bromkaliumlösung gab 0,79 Proc., Kupferammoniumchlorid sogar nur 0,46 Proc. Schlacke.

II. *Schlacken, deren Bildung und Verwendung.*

Zur Kennzeichnung des Charakters der schottischen Hochofenschlacken gibt M. Weber[1]) folgende Analysen:

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. 565.

	Körnig	Glasig	Altes System
Kieselsäure . . .	57,95	52,71	43,24
Thonerde . . .	21,96	21,44	29,93
Kalk	16,24	19,13	25,18
Magnesia	0,43	3,70	0,88
Calcium	1,67	1,12	—
Schwefel	1,33	0,90	—
Manganoxydul . .	0,37	0,64	—
Eisenoxydul . . .	0,05	0,36	—
	100,00	100,00	99,23

Eisensaures und mangansaures Kalium im Hochofen. B. Platz[1]) fand beim Auskratzen eines niedergeblasenen Ofens der Niederrheinischen Hütte zu Duisburg-Hochfeld vom Kohlensacke abwärts in der Rast und im Gestelle starke Ansätze, welche bis zu 0,6 Meter Mächtigkeit erreichten und aus dichten, derben Schlackenmassen von grauer bis schwarzer Farbe bestanden. In Wasser gelegt, entstand eine tiefrothe Lösung von eisensaurem Kalium. Bei näherer Besichtigung der ausgebrochenen Schlackenansätze fand sich, dass in den reichlich vorhandenen Poren und Blasenräumen derselben kleine, mit unbewaffnetem Auge erkennbare schwärzliche Krystallnadeln sassen, welche sich mit dem Finger zu einer tiefrothen Schmiere verreiben liessen; ferner fand sich, dass die Schlacken stark durchsetzt waren mit kohlensaurem Kalium, welches dieselben an vielen Stellen als weissliche Kruste bedeckte. Ausserdem enthielten die Schlackenstücke bläulich grüne Salzkrusten von mangansaurem Kalium. Platz ist der Ansicht, dass die Schlackenansätze von der sich bewegenden Schmelzsäule und den reducirenden Gasen durch einen dichten Koksmantel abgeschlossen waren und dass sich in Folge dessen secundäre Processe entwickeln konnten, welche den normalen Vorgängen im Hochofen ganz entgegengesetzt sind. Geschützt vor den Gasen, welche die schwer schmelzbaren, wenn vielleicht auch im Zustande der Erweichung gewesenen Schlackenansätze nicht zu durchdringen vermochten, konnte durch die Einwirkung des in den Ansätzen befindlichen Eisenoxydes auf das reichlich vorhandene kohlensaure Kali die höchste Oxydationsstufe des Eisens entstehen. Zwei Proben dieser ursprünglich eisensaures Kalium enthaltenden Ansätze hatten folgende Zusammensetzung:

Fe_2O_3 . . .	13,72	7,83
FeO . . .	24,75	12,77
MnO . . .	0,46	0,92
SiO_2 . . .	11,98	6,64
Al_2O_3 . . .	6,72	3,10
CaO . . .	33,02	59,62
MgO . . .	1,27	1,41
SCa	1,35	1,37
	93,27	93,96

Rest: Alkalien, meist in kohlen- und schwefelsaurer Verbindung.

1) Stahl und Eisen 1884 S. 262.

Da die Proben trotz des niedrigen Kieselsäuregehaltes das charakteristische Aussehen von im Flusse gewesenen Schlacken zeigten, so mögen darin Eisenoxyd und Thonerde die Rolle von Säuren übernommen haben. Zu bemerken ist noch, dass sich in den Ofen-Ausbrüchen gut ausgebildete, wasserhelle Krystalle von wasserfreiem, schwefelsaurem Kalium (Glaserit) eingeschlossen vorfanden.

G. Hilgenstock[1]) besprach auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute vom 9. December 1883 das Verhalten des Phosphors im Hochofen, namentlich ob, wie dies meist behauptet wird, sämmtliche in den Hochofen gebrachte Phosphorsäure sich als Phosphor im Roheisen wiederfindet, oder ob nicht vielmehr ein Theil derselben in die Schlacke geht bezieh. mit den Gichtgasen entweicht. — Zur Prüfung der Gichtgase auf flüchtige Phosphorverbindungen wurden wiederholt 150 bis 1000 Liter Gase durch ein Asbestfilter gesaugt, um den Staub zurückzuhalten, dann durch rauchende Salpetersäure gesaugt oder mit Luft verbrannt, ohne dass es gelang, Phosphorsäure aufzufinden. Es werden somit im Hochofen keine nachweisbaren Mengen Phosphor verflüchtigt. Wo man nach der Berechnung einen Abgang an Phosphor vermuthen sollte, liegt ein Fehler in dieser vor, wobei zu berücksichtigen ist, wie schwierig es ist, eine dem Roheisen-Abstiche genau entsprechende Durchschnittsprobe der Schlacke zu gewinnen. So wurde wiederholt das Eisen aus der Schmelzung einer eigens untersuchten Beschickung auf Phosphor geprüft:

	I	II	III	IV
In der Beschickung auf 100 Eisen .	3,235	3,235	3,25	3,25
Ab Phosphor in der Schlacke . .	0,24	0,07	0,33	0,225
Bleibt	2,995	3,165	2,92	3,025
Gefunden	2,76	2,74	3,18	3,41

Die Phosphorsäure kommt bekanntlich vorwiegend als Eisen- oder Calciumphosphat in den Hochofen und, da hier die Gegenwart von Eisen selbst die Reduction der erdbasischen Phosphate mittels Kohle herbeiführt, so ist anzunehmen, dass sämmtliche reducirte Phosphorsäure nur deshalb reducirt wird, weil der Phosphor ein so grosses Vereinigungsbestreben zum Eisen besitzt, dass also sämmtliche reducirte Phosphorsäure Phosphoreisen bildet und keine Phosphorsäure reducirt wird, welche freien Phosphor bilden könnte. — Nun hat Finkener (J. 1883. 136) zwar gezeigt, dass 3basisch phosphorsaures Eisenoxydul in einem Strome von Wasserstoffgas erst bei heller Rothglut Wasserdampf, bei Weissglut auch Phosphorwasserstoff und Phosphor entwickelt, und man könnte meinen, dass der mit dem Winde in den Hochofen tretende Wasserdampf, in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt, hier eine ähnliche Reaction bewirken könnte. Indessen ist zunächst dagegen zu halten, dass dieser so sehr verdünnte Wasserstoff schwerlich dieselbe Wirkung auf verhältnissmässig nur spärlich vorhandenes (3basisches) phosphor-

1) Stahl und Eisen 1884 S. 2.

saures Eisenoxydul haben kann. Es spricht aber gegen die Verflüchtigung von Phosphor überhaupt die Thatsache, dass Phosphor mit Kohlensäure schon in Rothglut zu Phosphorsäure verbrennt. Beim Erblasen von hoch Phosphor haltigem Roheisen wurden folgende Resultate gewonnen:

	Roheisen				Schlacke	
Nr.	Silicium	Phosphor	Mangan	Kohlenstoff	Phosphor	
1	Spur	5,96	0,92	0,88	2,57	
2	Spur	7,20	0,36	1,11	2,39	
3	0,02	6,24	0,51	0,95	1,74	
4	0,06	6,07	0,75	1,19	1,22	
5	0,09	4,57	1,98	0,90	0,38	Uebergang zu weniger Phosphor haltiger Beschickung.
6	0,28	3,61	1,69	1,19	0,18	
7	0,28	3,79	1,13	1,12	0,19	

Diese sowie 23 weitere Analysen zeigen, dass bei zunehmendem Phosphorgehalte der Beschickung der der Schlacke zunimmt, und zwar enthält diese den Phosphor als nicht reducirte Phosphorsäure. Dem entsprechend gibt die Lösung der Schlacke in Brom und Salzsäure oder in rauchender Salpetersäure stets dieselben Phosphormengen als Salzsäure allein. Sind gelegentlich von anderer Seite anscheinend widersprechende Resultate gefunden, so dürften diese auf Phosphor haltige Eisentheilchen zurückzuführen sein. Die Phosphorsäure bleibt auch um so mehr in der Schlacke, je weniger Reductionsmittel vorhanden bezieh. je niedriger die Temperatur ist. Diese Thatsache, die wohl Jedem von einem kleinen Rohgange her bekannt ist, bildete bekanntlich die Grundlage der Rennarbeit der Alten. Die obigen Schlackenanalysen beziehen sich aber auf einen durchaus normalen warmen Ofengang. Anscheinend kann auch die als Eisenphosphat in den Hochofen gebrachte Phosphorsäure in Berührung mit Kalk schon in Rothglut Calciumphosphat bilden, dessen Reduction durch Kohlenstoff nur bei Berührung mit metallischem Eisen in hoher Temperatur gelingt, in welchen die Calciumphosphate bereits verschlackt sind.

Wenn man obige Analysen über Phosphoreisen von sieben hinter einander folgenden Abstichen beachtet, so muss, da das Eisen mit einem verhältnissmässig hohen Kokszusatz erblasen wurde, der geringe Gehalt an Silicium und Kohlenstoff auffallen. Fernere Analysen von 23 hinter einander liegenden Abstichen von Phosphoreisen bewegen sich zwischen den Grenzen:

3,26 Proc. Phosphor	1,03 Proc. Silicium	2,01 Proc. Kohlenstoff
12,12	0,02	0,87

so dass unter sonst gleichen Verhältnissen im Hochofen bei zunehmendem Phosphorgehalte der Silicium- und Kohlenstoffgehalt im Roheisen abnimmt. Kohlenoxyd ist eben in hoher Temperatur eine beständigere Verbindung als Kieselsäure und Phosphorsäure, und Kieselsäure ist beständiger als Phosphorsäure. Dass Silicium den Kohlenstoff im Roheisen verdrängt, ist zwar längst bekannt, aber besonders beachtet, seit

man Ferrosilicium erbläst, welches nur bei den höchsten Temperaturen im Hochofen zu erzielen ist, in denen auch der Kohlenstoff des gekohlten Eisens in Berührung mit der Schlacke Kieselsäure aus derselben zu Silicium reducirt unter Bildung von Kohlenoxyd. Das Verdrängen des Kohlenstoffes im Eisen braucht aber keineswegs nach den Atomgewichten beider Stoffe stattzufinden, sondern auch nach den Formeln $SiO_2 + 2C = Si + 2CO$ und $PO_5 + 5C = 5CO + P$ bezieh. $5Si + 2PO_5 = 2P + 5SiO_2$. Es ist eben nicht der Phosphor als solcher, welcher das Silicium und den Kohlenstoff im Roheisen verdrängt, sondern die Phosphorsäure, auf deren Kosten Silicium und Kohlenstoff sich oxydiren und deshalb müssen wir auch nicht meinen, dass z. B. neben 12,12 Proc. Phosphor im Roheisen nicht mehr als 0,87 Proc. Kohlenstoff oder nur Spuren Silicium vorhanden sind bezieh. gelöst sein können. Halten wir den Sauerstoff der Phosphorsäure fern, d. h. bringen wir hoch phosphorirtes Roheisen zusammen mit hoch silicirtem oder hoch gekohltem Eisen, so werden wir finden, dass in dem einen Falle ein hoher Siliciumgehalt und in dem anderen ein hoher Kohlenstoffgehalt in friedlichster Weise neben einem hohen Phosphorgehalte bestehen kann bezieh. gelöst bleibt und die ganzen Mengen der drei Stoffe in den Legirungen sich wiederfinden. — Etwa 15,5procentiges Phosphoreisen mit gleichem Gewichte etwa 9procentigem Ferrosilicium ergab z. B. eine Legirung mit 7,73 Proc. Phosphor, 1,43 Proc. Kohlenstoff, 4,34 Proc. Silicium. Gleiche Theile Phosphoreisen und Ferromangan mit 5,7 Kohlenstoff ergaben eine Legirung mit 9,71 Proc. Phosphor und 2,85 Proc. Kohlenstoff. Es ist bei dieser Probe freilich zu beachten, dass es das Mangan ist, welches den hohen Kohlenstoffgehalt in der Legirung ermöglicht hat; immerhin ist sie ein Beleg dafür, dass ein hoher Phosphorgehalt neben einem höheren Kohlenstoffgehalte im Roheisen gelöst sein kann. Demnach beschränken sich Phosphor, Silicium und Kohlenstoff in ihrer Löslichkeit bezieh. Legirungsfähigkeit in hoher Temperatur nicht so, auch Silicium und Kohlenstoff wenigstens nicht in dem Maasse, wie man bisher wohl glaubte. Das Steigen und Fallen der Manganlinie in den mitgetheilten Analysen lässt auf eine höhere oder niedrigere Ofentemperatur schliessen; mit ihr steigt und fällt der Kohlenstoffgehalt im Eisen und umgekehrt der Phosphorgehalt der Schlacke. Daraus folgt, dass bei gesteigerter Temperatur auch im Hochofen ein höherer Phosphorgehalt neben einem beträchtlichen Siliciumgehalte erzielt werden kann. — Hoch Phosphor haltiges Eisen mit nur 0,8 Kohlenstoff und ohne Silicium ist ausserordentlich dünnflüssig. Die Legirungsfähigkeit des Phosphors mit dem Eisen scheint fast unbegrenzt zu sein wie beim Mangan. Eine Probe enthielt 25,65 Proc. Phosphor. Der steigende Phosphorgehalt macht das Eisen mehr und mehr mürber, den Bruch krystallinisch, ähnlich dem des Ferromangans, schöne Nadeln zeigend. Bemerkenswerth ist auch, dass mit steigendem Phosphorgehalt das Eisen mehr und mehr aufhört, magnetisch zu sein. Bei 9,6 Proc. Phosphor war noch keine merkliche Abnahme der magnetischen Eigenschaften zu erkennen; Eisen

mit 16 Proc. Phosphor wurde von einem kräftigen Magnete nur noch schwach und ein solches mit 25,6 Proc. fast gar nicht mehr angezogen.

In der Analyse macht das hoch Phosphor haltige Eisen ausserordentliche Schwierigkeiten; es löst sich nur äusserst langsam in mässig verdünnter Salpetersäure, ohne einen merklichen Rückstand zu hinterlassen, ebenso in verdünnter Salzsäure. Trotz mannigfacher Versuche aber wollte es nicht gelingen, behufs Bestimmung des Kohlenstoffes solches Eisen in Kupferchlorid-Chlorammon oder durch Behandlung mit Jod unter Wasser bei 0° zu lösen; es musste vielmehr zunächst das Eisen durch Glühen im Chlorstrome verflüchtigt und der Kohlenstoff dann durch Verbrennen im Sauerstoffstrome bestimmt werden u. s. w. Die Hochofenschlacke enthält bei hoch Phosphor haltiger Beschickung um so weniger Phosphorsäure, je mehr Kieselsäure vorhanden ist.

Die Thatsache, dass die in den Hochofen gebrachte Phosphorsäure wesentlich nur durch den Kohlenstoff reducirt wird, ist der Ausgangspunkt gewesen für jene zahlreichen Versuche, welche nicht nur dahin streben, den Phosphor vom Eisen fern zu halten, sondern auch den doch im Laufe der Jahre recht gut ausgebauten Umweg der Roheisendarstellung zu vermeiden. Man nahm und nimmt Reductionsmittel in Anspruch, die vermeintlich Phosphorsäure nicht reduciren: Wasserstoff und Kohlenoxyd. Es hat ja in der That etwas Verlockendes, durch geeignete Reductionsmittel Eisenoxyde bis zu dem Punkte zu reduciren, dass sie beim Einschmelzen Flusseisen oder Stahl ergeben würden. Es sei dahin gestellt, ob die praktische Durchführung mit unserer Fabrikationsmethode in ihrer heutigen Ausbildung auch nur concurrenzfähig gestaltet werden kann, insonderheit nach Einführung des Thomasprocesses. Von den Reductionsmitteln wird reines Wasserstoffgas wohl schwerlich in Betracht kommen können. Wassergas, d. i. Wasserstoff und Kohlenoxyd oder auch Kohlenoxyd allein, würde vielleicht die Möglichkeit gewähren, in vorgedachter Weise in Anwendung zu kommen — bei reinen, von Phosphor freien Erzen. Wie schon erwähnt, wird 3basisches phosphorsaures Eisenoxydul durch Wasserstoff schon bei heller Rothglut reducirt und diese Temperatur müssen wir zur vollständigen Reduction der Erze doch wohl als nöthig voraussetzen. Mit Wasserstoff reducirte, Phosphor haltige Erze würden also kein von Phosphor freies Eisen geben, auch wenn das Gas in reinem Zustande angewendet werden könnte. Kohlenoxyd nun reducirt 3basisch phosphorsaures Eisenoxydul selbst bei Weissglut nicht. Wohl aber, wie Finkener ebenfalls gezeigt hat, wird diese Verbindung bei Gegenwart von erheblichen Mengen Eisenoxyd reducirt. Daher können Phosphor haltige Erze auch durch Kohlenoxyd nicht reducirt werden zu Phosphor freiem Eisen; denn die Reduction von Eisenoxyden durch Kohlenoxyd ist stets mit einer Ablagerung mehr oder minder beträchtlicher Mengen Kohlenstoff verbunden bezieh. mit einer Kohlung des Eisens und dieser Kohlenstoff reducirt die Phosphorsäure. — Die Bestrebungen, welche dahin gehen, auf dem angedeuteten Wege die direkte Eisen- und Stahlerzeugung zu ermöglichen, sind

also verlorene Mühe und wir haben mindestens alle Veranlassung, die gerühmtesten Verfahren dieser Art mit aller Vorsicht zu prüfen.

A. Ledebur[1]) betrachtet flüssige Schlacke als Lösungen verschiedener Sauerstoffverbindungen in einander, deren Bestandtheile beim Erstarren sich gemäss den beeinflussenden Abkühlungsverhältnissen verschieden gruppiren können. Eine in eine kleine Eisenform ausgegossene Martinschlacke zeigte z. B. an den rascher erkalteten Stellen glasige Beschaffenheit bei olivengrüner Farbe (I), die langsamer erkaltete war undurchsichtig, schwarz (II); die Analyse ergab:

	I	II
Kieselsäure	48,03	48,10
Thonerde	1,60	1,85
Eisenoxydul	16,23	16,66
Manganoxydul	31,53	31,67
Kalk	—	1,08

Die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sind offenbar nicht gross genug, um mit Sicherheit auf eine stattgehabte wirkliche Saigerung schliessen zu lassen. — Die Schlacke eines Holzkohlen-Hochofens, welche aussen rasch, innen allmählich erkaltet war, zeigte äusserlich glasige Beschaffenheit und lichtgrüne Farbe (I), während der Kern körnig-krystallinisches Gefüge besass und schön ultramarinblau gefärbt war (II). Selbst im gepulverten Zustande behielt der Kern eine deutlich blaue Färbung bei. Die Analyse lieferte folgende Ergebnisse:

	I	II
Kieselsäure	43,43	43,33
Thonerde	17,80	17,28
Eisenoxydul	1,05	4,64
Manganoxydul	2,09	2,41
Kalk	33,30	31,57
Magnesia	—	Spur
Schwefel	—	—
Alkalien und Verlust	2,33	0,77

Ein ziemlich deutlicher, durch zweimalige Untersuchung bestätigter Unterschied zeigt sich hier betreffs des Eisengehaltes, welcher in dem langsamer erkalteten Theile 4 mal so hoch ist als in dem rascher erkalteten, während letzterer sich entsprechend reicher an Kalk und Alkalien erwies. Immerhin ist der Unterschied in der gesammten Zusammensetzung der beiden Theile auch hier kaum bedeutend genug, um allein die erheblichen Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften derselben zu erklären. Erwähnenswerth dürfte es sein, dass bei beiden untersuchten Schlacken der rasch erkaltete Theil durch Salzsäure fast vollständig und in kurzer Zeit zersetzt wurde, während der langsamer erkaltete sich auch bei längerer Einwirkung der Säure als ausserordentlich widerstandsfähig erwies. Nicht nur die physikalischen Eigenschaften

1) Stahl und Eisen 1884 S. 249.

waren also verschieden, sondern auch das chemische Verhalten war ein anderes, je nachdem die Schlacke langsamer oder rascher erkaltete.

Die chemische Zusammensetzung der Schlacken bei einem bestimmten metallurgischen Processe wird durch verschiedene Umstände beeinflusst. Je reicher z. B. beim Hochofenprocesse das erfolgende Roheisen an Kohlenstoff, Silicium und Mangan und je höher die Temperatur im Hochofen ist, desto ärmer an Eisen fällt die Schlacke aus und jede Aenderung in der Beschaffenheit des einen Erzeugnisses bedingt auch sofort eine Aenderung des anderen. — Mangan, um im reinen Zustande durch Kohlenstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff reducirt zu werden, erfordert eine Temperatur, welche schon die Verdampfungstemperatur des Mangans übersteigt oder doch jedenfalls erreicht. Die starke Neigung des Mangans aber, sich mit Eisen, Kohlenstoff, Silicium zu legiren, erklärt es, dass solche Manganlegirungen schon in um so niedrigerer Temperatur dargestellt werden können, je geringer ihr Mangangehalt ist. Andererseits besitzt das Manganoxydul eine starke Verwandtschaft — ein Legirungsbestreben — zur Kieselsäure; aus diesem Grunde wird die Reduction des Mangans ebenfalls erleichtert, wenn die Schlacke arm ist an Kieselsäure, reich an kräftigen Basen. Die Schmelztemperatur einer solchen basischen Schlacke aber liegt erheblich höher, wenn ihr Basengehalt lediglich aus Erden besteht, als wenn neben denselben grössere Mengen Manganoxydul zugegen sind. Je niedriger die Temperatur im Ofen ist, desto reicher wird die Schlacke an Mangan und desto niedriger der Mangangehalt der erfolgenden Legirung; hoch Mangan haltiges Spiegeleisen und die Eisenmangane lassen sich deshalb nur mit heissem Winde und Anwendung von Kokes als Brennstoff erzeugen. Wird aber durch hochgetriebene Temperatur und Anwendung reicher Brennstoffmengen mehr als ein bestimmtes Maass des gesammten Mangangehaltes der Beschickung reducirt, also eine an Mangan arme Schlacke erzeugt, so wird aus derselben auch Silicium reducirt. Es erfolgt graues Roheisen, wenn der Mangangehalt desselben nicht bedeutend genug ist, die unter dem Einflusse des aufgenommenen Siliciums stattfindende Graphitbildung zu hindern, oder eine Silicium-Eisen-Manganlegirung bei höherem Mangangehalte.

Bei Herstellung von schmiedbarem Eisen aus Erzen muss die Schlacke reicher an Eisen sein als bei der Roheisendarstellung. Eine annähernd vollständige Reduction des Eisens würde, so lange man als Reductionsmittel Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen benutzt, nur unter Einflüssen möglich sein, welche zugleich eine Höherkohlung des Eisens, also die Entstehung von Roheisen verursachten; eben das in der Schlacke befindliche Eisenoxydul macht diese Höherkohlung unmöglich, da es als Oxydationsmittel auf den Kohlenstoff wirkt. Je niedriger die Temperatur ist und je ärmer an Kohlenstoff das Eisen werden soll, desto reicher an Eisen wird die Schlacke sein. Auch die Zusammensetzung des verwendeten Erzes spricht hierbei mit. Je mehr Schlacken bildende Bestandtheile neben Eisen dasselbe enthält, je reichlicher also die Ge-

sammtmenge der erfolgenden Schlacke ist, desto stärker wird das unreducirt gebliebene Eisen durch jene Schlackenbildner verdünnt, desto niedriger erscheint in der Schlacke sein Procentgehalt, auch wenn das Verhältniss des reducirten Eisens zum unreducirt gebliebenen nicht günstiger ist als in anderen Fällen. Insbesondere liefern an Mangan reichere Erze aus diesem Grunde an Eisen ärmere Schlacken und umgekehrt. Unter Berücksichtigung dieser Einflüsse lässt sich eine ziemlich grosse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung derartiger Schlacken nicht verkennen, auch wenn sie bei ganz abweichenden Arbeitsmethoden gewonnen sind. — Die Zusammensetzung der Schlacken bei den verschiedenen Frischprocessen und der Verlauf des Processes selbst hat nach Ledebur mit einer etwaigen Neigung der Stoffe, Silicate nach bestimmten chemischen Formeln zu bilden, nichts zu schaffen. In Betracht kommt hier lediglich die Temperatur, die Zusammensetzung des Eisens zu der Zeit, wo die Schlackenprobe genommen wurde, und die Beschaffenheit der Schlacken bildenden Bestandtheile, zu denen hier neben den aus dem Roheisen austretenden Stoffen und den etwa gegebenen Zuschlägen auch das Ofenfutter einen nicht unerheblichen Theil zu liefern pflegt. Auf dieses Ofenfutter wirkt die schon gebildete Schlacke um so kräftiger lösend ein, je höher die Temperatur ist. Verschiedene Stoffe haben ein verschieden starkes Bestreben, andere durch Auflösung zu verschlacken. Eine Schlacke, welche neben Eisenoxydul auch grössere Mengen Manganoxydul enthält, wird z. B. auf ein an Kieselsäure reiches Futter stärker auflösend einwirken als eine solche, welche bei gleichem Gehalte an Kieselsäure nur wenig oder gar kein Mangan enthält u. s. f. Wenn nun anderseits eine hohe Temperatur, indem sie die Verwandtschaft des Kohlenstoffes zum Sauerstoffe steigert, die Entstehung an Eisen armer Frischschlacken in solchen Fällen begünstigt, wo denselben nicht Gelegenheit gegeben ist, neue Mengen Eisenoxydul oder Eisenoxyd aus dem Ofenfutter aufzunehmen, so kann doch in Oefen mit an Eisenoxyd reichem Futter der entgegengesetzte Erfolg bemerkbar werden, indem hier grössere Mengen des Futters gelöst werden. Wenn nun ein Mangangehalt des zu verfrischenden Roheisens in Oefen mit Kieselsäurefutter die Entstehung an Kieselsäure reicher Schlacken befördert, so zeigt sich in Oefen mit basischem Futter der entgegengesetzte Erfolg: die Schlackenmenge wird durch das hinzutretende Manganoxydul vermehrt, ohne dass die Menge der anwesenden Kieselsäure zunehmen kann; der Procentgehalt der letzteren in der Schlacke fällt also geringer aus.

Beim Puddelprocesse ist der Ofen mit an Eisenoxyd reichen Stoffen ausgefüttert; in den meisten Fällen werden noch Zusätze von Hammerschlag u. dgl. gegeben. Kieselsäure aber kann der Schlacke nur aus dem Siliciumgehalte des Roheisens zugeführt werden; es ist natürlich, dass hier eine stark basische, an Eisen reiche Schlacke entsteht und der eigentliche Zweck bei der Anwendung des aus Eisenoxyden bestehenden Ofenfutters ist ja, die Bildung einer solchen an Eisen reichen

Schlacke zu ermöglichen. Ziemlich regelmässig lässt sich daher beobachten, dass der Eisengehalt der Puddelschlacken in dem ersten Abschnitte des Processes sinkt, da einestheils durch die Verschlackung von Silicium und Mangan aus dem Roheisen die gesammte Schlackenmenge sich vermehrt, ausserdem aber auch jedenfalls Eisen durch jene Stoffe aus der Schlacke reducirt wird. Bis gegen Ende des Processes pflegt alsdann der Eisengehalt der Schlacke annähernd beständig zu bleiben und erst zuletzt, nachdem die grösste Menge des Kohlenstoffes aus dem Eisen verschwunden ist, wird die Schlacke wieder an Eisen reicher. Bekanntlich enthält alle Puddelschlacke neben dem Eisenoxydule auch Eisenoxyd und mit Recht schreibt man gerade dem letzteren eine besonders kräftige Oxydationswirkung auf den Silicium-, Mangan- und Kohlenstoffgehalt des Eisens zu. — Beim Bessemerprocesse ist in Folge der höheren Temperatur die Verwandtschaft des Kohlenstoffes zum Sauerstoffe bedeutend gesteigert. So lange also noch Kohlenstoff im Eisen anwesend ist, muss in jedem Falle der Eisengehalt der Schlacke bedeutend niedriger ausfallen als im Puddelofen; auch wenn der Kohlenstoffgehalt abnimmt, kann die Schlacke niemals so reich an Eisen als dort werden, da das verschlackte Eisen stets Gelegenheit findet, aus dem Ofenfutter fremde Stoffe aufzulösen. Je höher die Temperatur und je reicher der Mangangehalt des verarbeiteten Roheisens ist, desto ärmer an Eisen muss die Schlacke werden. Die höhere Temperatur verstärkt nicht allein die Einwirkung des im Eisen anwesenden Kohlenstoffes auf den Eisenoxydulgehalt der Schlacke, sondern befördert auch die reichlichere Auflösung der von Eisen freien Bestandtheile des Birnenfutters, trägt also zur Vermehrung der Schlackenmenge bei, ohne dass die Menge des verschlackten Eisens vermehrt wird. Aehnlich wie die hohe Temperatur aber wirkt ein Mangangehalt: durch das entstehende Manganoxydul wird die Schlackenmenge vermehrt und die Fähigkeit der Schlacke, das Birnenfutter anzugreifen, erhöht. Besonders deutlich tritt diese Eigenschaft der an Mangan reichen Schlacken in den Birnen mit saurem Futter zu Tage. Nimmt während der Arbeit die Temperatur zu, so steigt bei dem sauren Processe, so lange noch grössere Mengen Kohlenstoff in dem Eisenbade enthalten sind, der Kieselsäuregehalt und der Eisengehalt verringert sich; wird aber das Blasen noch fortgesetzt, nachdem der grösste Theil des Kohlenstoffes entfernt war, so vermag der in geringer Menge zurückbleibende Kohlenstoff nicht mehr, die stärkere Oxydation des Eisens zu hindern, und die Schlacke wird reicher an Eisen. Ruft andererseits die Verbrennung gewisser Stoffe bei Beendigung des Processes — insbesondere des Phosphors beim Thomasprocesse — eine heisse Endperiode und zugleich eine Vermehrung der Schlackenmenge hervor, so wirkt dieser Vorgang einer Vermehrung des procentualen Eisengehaltes entgegen, auch wenn nur noch sehr wenig Kohlenstoff im Bade zurückgeblieben sein sollte.

Beim Martinprocesse ist die Temperatur ebenfalls hoch und das Herdfutter ist reich an Kieselsäure, so dass die Schlacken bedeutend

mehr Kieselsäure und weniger Eisen enthalten müssen als bei den älteren Frischprocessen für Schweisseisendarstellung. Im Grossen und Ganzen wird der Kieselsäuregehalt der Martinschlacken sich innerhalb derselben Grenzen bewegen wie derjenige der Bessemerschlacken und ebenfalls um so höher sein, je höher die Temperatur des Ofens war und je mehr Mangan die Schlacke aufzunehmen Gelegenheit fand. Da aber im Martinofen der Mangangehalt des grösstentheils aus schmiedbarem Eisen bestehenden Einsatzes erheblich niedriger zu sein pflegt als in der Bessemerbirne, welche ausschliesslich Roheisen verarbeitet, so erklärt es sich, dass auch das Verhältniss zwischen dem Mangan- und Eisengehalte der Schlacken gemeiniglich niedriger ist als dort, wo der Mangangehalt fast immer den Eisengehalt überwiegt. Der Verlauf des Martinprocesses auf dem Schienenwalzwerke zu Graz ergibt sich aus den in der Tabelle (S. 38) zusammengefassten Analysen.

Im Anfange des Processes pflegt die Temperatur in dem Martinofen verhältnissmässig niedrig zu sein. Die nach Beendigung des vorausgehenden Abstiches stattfindenden Arbeiten im Herde sowie der Wärmeverbrauch zum Schmelzen des ersten Einsatzes bringen eine Abkühlung mit sich. Aus den Schlacken gebenden Bestandtheilen des Roheisens wie den Bestandtheilen des Herdfutters entsteht also eine Schlacke, deren Zusammensetzung dieser Temperatur entspricht, deren Kieselsäuregehalt insbesondere nicht sehr hoch ist. So lange das Einsetzen noch nicht beendet ist, wird immer wieder durch das Schmelzen des eingesetzten Eisens dem Ofen Wärme entzogen und in der Zusammensetzung der Schlacke zeigt sich nur in so fern eine Aenderung, als mit der fortschreitenden Entkohlung des Metalles auch eine Verschlackung des Eisens Hand in Hand geht und demnach das Verhältniss des Eisengehaltes der Schlacke zum Mangangehalte grösser wird, während der procentuale Kieselsäuregehalt vorläufig unverändert bleibt; das entstehende Eisenoxydul löst offenbar aus dem Herdfutter so viel Kieselsäure auf, als der herrschenden Temperatur entspricht. Erst nach vollständiger Beendigung des Einsetzens steigt die Temperatur und mit derselben der Kieselsäuregehalt der Schlacke; derselbe erreicht sein höchstes Maass bei Beendigung des Processes, wo auch der gegebene Manganzusatz dazu beiträgt, die Neigung der Schlacke zur Auflösung von Kieselsäure zu steigern. — Beim zweiten Versuche ist die Zusammensetzung der Schlacken anders, weil beim Einsatze in dem Ofen sofort 1000 Kilogrm. Eisen mehr als beim Einsatze I zugeführt und der Ofen stärker abgekühlt wird. Das mehr eingesetzte Eisen besteht aber im Wesentlichen aus Radreifen, welche vermuthlich nicht weniger als 0,40 Proc. Mangan enthalten haben werden. Die Gesammtmenge des dem Ofen zugeführten Mangans ist also beim Einsatze II grösser, wenn auch der Procentgehalt des Einsatzes an Mangan eher niedriger als höher im Vergleiche zu dem Mangangehalte des Einsatzes I gewesen sein dürfte. In jedem Falle entsteht, wie die Analyse zeigt, eine an Mangan reichere Schlacke und auch das Eisen enthält nach dem Einschmelzen noch mehr Mangan als in dem anderen

Einsatz	Eisen C	Eisen Mn	Eisen Si	Schlacke SiO_2	Schlacke Al_2O_3	Schlacke MnO	Schlacke FeO	Schlacke CaO	Schlacke MgO
I									
6 Uhr 40. 1. Einsatz, best. aus: 2100 Kilogr. Vordernberger Roheisen (weiss), 1500 Kilogr. Löllinger Roheisen (grau), 1000 Kilogr. Stahlenden.									
Probe nach dem Einschmelzen	1,13	0,14	0,01	42,56	1,46	28,39	27,47	Sp.	—
9 Uhr 10. 2. Einsatz, best. aus: 500 Kilogr. Radreifen, 500 Drehspänen, 2000 altem Kesselblech, 1000 Altschienen.									
Probe nach dem Schmelzen des 2. Einsatzes	0,69	0,11	—	42,94	1,53	22,23	31,47	—	—
11 Uhr 20. 3. Einsatz, best. aus 3900 Kilogr. Altschienen.									
Probe	0,27	0,13	—	48,03	1,76	18,48	30,15	0,78	—
12 Uhr 20. Probe	0,20	0,12	—	47,87	2,34	19,53	29,99	—	—
1 Uhr 40. Probe	0,12	0,08	—	48,90	2,01	19,37	28,88	—	—
1 Uhr 45. Zusatz von 120 Kilogr. Silicium-Eisenmangan.									
Durchschnittsprobe d. fertigen Eisens	0,31	0,45	0,01	49,63	—	20,89	25,42	—	—
II									
6 Uhr 15. 1. Einsatz, best. aus: 2100 Kilogr. Vordernberger Roheisen (weiss), 1300 Kilogr. Löllinger (grau), 1200 Stahlenden, 1000 Radreifen.									
Probe nach dem Einschmelzen	1,46	0,24	0,01	42,13	1,57	35,19	20,37	0,70	—
9 Uhr. 2. Einsatz, best. aus: 1500 Kilogr. Radreifen, 500 Späne, 1900 Altschienen.									
Probe nach dem Schmelzen des 2. Einsatzes	1,10	0,16	—	49,56	1,96	32,25	14,44	—	—
12 Uhr 50. 3. Einsatz, best. aus 3000 Kilogr. Altschienen.									
Probe	0,62	0,15	—	50,06	1,84	28,92	18,14	—	—
2 Uhr. Probe	0,52	0,14	—	51,47	1,54	29,39	17,06	0,53	—
Zusatz von 100 Kilogr. Rotheisenerz; alsdann									
4 Uhr 35. Probe	0,19	0,11	—	57,43	2,66	18,29	17,28	3,01	0,60
4 Uhr 45. Zusatz von 120 Kilogr. Silicium-Eisenmangan.									
Durchschnittsprobe d. fertigen Eisens	0,37	0,40	0,02	59,07	1,85	19,99	14,68	3,18	0,41

Falle; es muss also in der vermuthlich niedrigeren Temperatur überhaupt weniger Schlacke entstanden sein. Ob vielleicht auch die Oxydationswirkung des Gasstromes bei dem Schmelzen des Einsatzes II geringer war als bei I und dadurch das Eisen stärker als dort vor Verschlackung geschützt wurde, liess sich nicht ermitteln. Trotz des höheren Mangangehaltes aber löst die Schlacke des Einsatzes II nicht mehr Kieselsäure auf als die an Eisen reichere und an Mangan ärmere des Einsatzes I, ein Umstand, welcher ebenfalls auf eine niedrigere Temperatur des Ofens schliessen lässt. Während aber der zweite Eisenzusatz bei Einsatz I zur Hälfte aus Kesselblech, also vermuthlich einem wenig Mangan haltigen Materiale bestand, werden beim Einsatze II wiederum grössere Mengen Radreifen und Altschienen eingesetzt, dem Bade also neue Mengen Mangan zugefügt, wie auch der Mangangehalt der Schlacke erkennen lässt. Inzwischen ist aber die Temperatur des Ofens gestiegen und die an Mangan reichere Schlacke löst auch grössere Mengen Kieselsäure als in dem erstbesprochenen Falle auf. Wie dort steigt nunmehr der Kieselsäuregehalt der Schlacke stetig mit der Temperatur. Die nächste Folge der niedrigen Anfangstemperatur und der Bildung einer an Mangan reicheren Schlacke ist aber eine Verzögerung der Entkohlung des Eisenbades: Während bei dem ersten Einsatze nach Verlauf von 8 Stunden die Arbeit bereits vollständig beendet ist, enthält bei dem zweiten Einsatze nach Verlauf der gleichen Zeit das Bad noch 0,52 Proc. Kohlenstoff. Man setzt also Rotheisenerz zu, um die Entkohlung zu beschleunigen. Ein Theil des Eisengehaltes des Erzes geht in die Schlacke und wirkt verdünnend auf deren Mangangehalt. Wenn trotzdem der Kieselsäuregehalt der Schlacke nicht niedriger, sondern sogar beträchtlich höher wird, so dass er bei Beendigung des Processes 10 Proc. mehr als in der Endschlacke des Einsatzes I beträgt, so dürfte der Grund dafür theils in dem Umstande zu suchen sein, dass bei der längeren Dauer des Processes auch der Ofen schliesslich stärker als in dem anderen Falle erhitzt wurde, während anderentheils auch der mit dem Erze zugeführte Kalk- und Magnesiagehalt dazu beitragen wird, die Neigung der Schlacke zur Auflösung von Kieselsäure zu steigern. Der Eisengehalt der Schlacken aber ist wegen der höheren Temperatur des Ofens, des höheren Mangangehaltes der Schlacken und des höheren Kohlenstoffgehaltes des Eisens in allen Proben erheblich niedriger als bei dem Einsatze I. Die Schlacken enthielten meist neben Eisenoxydul noch etwas Eisenoxyd, welche jedoch nicht besonders bestimmt wurden.

Bei Verarbeitung an Mangan armer Einsätze auf an Kohlenstoff armes Eisen kann die Zusammensetzung der Endschlacken eine wesentlich andere sein, als vorstehend mitgetheilt wurde; immerhin aber wird mit dem Mangangehalte der Schlacke und der Ofentemperatur auch der Kieselsäuregehalt der Schlacke steigen, während der Eisengehalt derselben um so niedriger ausfällt, je höher die Temperatur des Ofens, der Mangangehalt der Schlacken und der Kohlenstoffgehalt des Eisens ist, wie folgende Untersuchungen über die Zusammensetzung der End-

schlacken des Martinprocesses und des betreffenden Eisens in Oberhausen (I bis III) und Riesa (IV) zeigen:

Eisen			Schlacke			
Probe	Kohlenstoff	Mangan	Kieselsäure	Thonerde	Manganoxydul	Eisenoxydul
I	0,13	0,20	50,13	1,86	17,99	29,55
II	0,22	0,36	45,75	3,03	13,67	36,46
III	0,13	0,17	47,26	2,06	9,58	40,11
IV	0,10	Spur	50,05	4,11	7,81	35,66

Bei der Entstehung der letzten Schlacke war es offenbar die zur Erzeugung des an Kohlenstoff sehr armen Eisens erforderliche hohe Temperatur, welche die Aufnahme einer verhältnissmässig reichlichen Menge Kieselsäure auch durch die an Mangan wenig reiche Schlacke ermöglichte.

Derselbe[1]) hat eine alte Eisenschlacke untersucht, welche bei Eisenberg in der Pfalz gefunden wurde, wo die Römer im 1. bis 5. Jahrhundert n. Chr. neben Töpferei auch eine ausgedehnte Eisendarstellung betrieben. Zwei gut erhaltene Schmelzöfen — Stücköfen — wurden daselbst vor kurzem ausgegraben; neben denselben ein niedriger Ofen, offenbar ein sogenanntes Feuer, welches vermuthlich als Schweiss- oder Schmiedefeuer für die in den Stücköfen erzeugten Luppen gedient hat. Sämmtliche Ofenmäntel sind aus Thon gefertigt. Die Höhe der Stücköfen ist etwa 1,5 Meter, ihr innerer Durchmesser 0,2 bis 0,4 Meter, ihre Gestalt kegelförmig. Durch eine in den Ofenmantel eingelassene Thonröhre wurde der Wind in das Innere des Ofens geführt; zur Winderzeugung dienten vermuthlich Thierbälge. — Die neben den Oefen gefundenen Schlacken und Erze hatten folgende Zusammensetzung:

	Schlacken	Erz
Kieselsäure	34,93 Proc.	33,75 Proc.
Eisenoxydul	39,38	—
Eisenoxyd	0,44	43,70
Manganoxydul	7,08	4,32
Thonerde	9,40	11,60
Kalk	2,26	1,08
Magnesia	1,88	1,27
Phosphorsäure	0,25	—

Darnach muss ein reines Erz, vermuthlich ein reiner Rotheisenstein, den Grundbestandtheil der Ofenbeschickung gebildet haben, und das obige kieselsäurereiche, manganhaltige Erz wurde nur als Flussmittel, d. h. für die Bildung einer ausreichend flüssigen Schlacke, zugeschlagen.

Nach A. v. Groddeck und K. Brookmann[2]) finden sich in den Blasenräumen der basischen Schlacke von Peine häufig braune,

1) Stahl und Eisen 1884 S. 633.
2) Stahl und Eisen 1884 S. 141.

rechteckige, sehr dünne Tafeln. Diese Krystalle haben eine Härte von 3,5, besitzen Glasglanz, sind durchsichtig und zeigen zwischen gekreuzten Nicols sehr lebhafte, bunte Polarisationsfarben. In der Richtung der rechtwinkelig zu einander stehenden, die Täfelchen begrenzenden Krystallkanten tritt Auslöschung ein, woraus es sehr wahrscheinlich wird, dass die Krystalle dem rhombischen Systeme angehören. Ausserdem finden sich hin und wieder in den Blasenräumen der Schlacke schön blau gefärbte winzige Kryställchen, ferner schwärzlich gefärbte büschel- oder federartig gestaltete Krystallaggregate, welche dem rhombischen Systeme angehören. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Braune Tafeln	Blaue Säulen
Kalk	58,01	56
Magnesia	0,88	—
Manganoxydul	—	3
Eisenoxydul	2,93	6
Phosphorsäure	38,75	35

Danach bestehen diese Krystalle aus vierbasisch phosphorsaurem Calcium $Ca_4P_2O_9$ oder $4CaO + PO_5$.

Die Rolle der Thonerde in Singulosilicatschlacken ist nach einem Vortrage von A. F. Schneider[1]) vor dem American Institute of Mining Engineers derart, dass eine Vermehrung der Thonerde weniger Kieselsäure und mehr Basen bedingt. Dagegen hat nach O. H. Hahn[2]) das Singulosilicat von Aluminium einen höheren Kieselsäuregehalt als das von Eisen und Kalk. Wenn daher die Vermehrung der Thonerde nicht von einer entsprechenden Vermehrung der Kieselsäure begleitet ist, so dass das Singulosilicatverhältniss des Sauerstoffes der Kieselsäure zu dem der Basen erhalten bleibt, wird die Schlacke in nicht wünschenswerther Weise basisch. Schneider's Mittheilungen dagegen ergeben, dass in thonerdehaltigen Schlacken das Verhältniss des Sauerstoffs in Säure und Basis niedriger ist, als in nicht thonerdehaltigen Schlacken, oder dass Thonerde in diesen Singulosilicaten die Rolle einer Säure spielt. Nachdem auf diesen Widerspruch durch H. M. Howe[3]) hingewiesen war, berichtete E. D. Peters[4]) über Schmelzungen im Schachtofen, nach denen Thonerde als Base anzusehen ist. — Nach G. C. Stone[5]) enthält beim Hochofenbetriebe mit Franklinitrückständen auf Spiegeleisen die normale Schlacke:

Kieselsäure	34,5 Proc.
Thonerde	9,5
Manganoxydul	12,5
Eisenoxydul	2,5
Kalk	32,0
Magnesia	9,0

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 270 312.
2) Engineering Mining Journ. 36 S. 306.
3) Engineering Mining Journ. 36 S. 322.
4) Engineering Mining Journ. 36 S. 323.
5) Stahl und Eisen 1884 S. 377.

ist also ein Singulosilicat unter der Annahme, dass Al_2O_3 als Basis vorhanden ist. Jede Vermehrung der SiO_2, wie der Al_2O_3 lässt die Schlacke sauer erscheinen und mehr Mangan aufnehmen; ja Al_2O_3 wird hierin mehr gefürchtet als SiO_2. Ein anderer Hochofen verschmilzt dasselbe Material mit einem sehr schlechten Brennmaterial mit 27 Proc. Asche; die Schlacke enthält 30 Proc. SiO_2 und etwa 15 Proc. Al_2O_3 und es entsteht graues Eisen mit 8 Proc. Mangan. Führt man jedoch den Ofen so, dass eine Schlacke von der oben erwähnten Zusammensetzung entsteht, so bildet sich 15proc. Spiegeleisen. Der hohe Thonerdegehalt hat also hier dieselbe ungünstige Wirkung, wie sie ein Ueberschuss an Kieselsäure haben würde. Stone schliesst daraus, dass bei hohem Kieselsäure- und niedrigem Thonerdegehalt letztere als Basis wirkt, dass aber, wenn wenig Kieselsäure und viel Thonerde vorhanden ist, diese die Rolle einer Säure spielt; oder mit anderen Worten, die Thonerde hat das Bestreben, eine Schlacke von gleichbleibender Acidität zu bilden und spielt darin die Rolle nach Bedürfniss.

Zur Nutzbarmachung der Bessemerschlacken werden dieselben nach J. Wright (Engl. P. 1883 Nr. 1654 und 1657) zerkleinert und nach Abscheidung des Eisens zur Herstellung von Cement verwendet.

L. Garnier in Balaruc soll mit Erfolg Hochofenschlacke gegen die Phylloxera in Weinbergen angewendet haben. Diese Wirkung der Schlacke wird nach „L'Echo des Mines" dem Schwefelgehalte derselben zugeschrieben.

Zur Herstellung von Superphosphaten mit wechselndem Phosphorsäuregehalt aus den Schlacken des basischen Eisenprocesses und aus natürlichen Phosphaten werden nach R. Schliwa in Dortmund (D. R. P. Nr. 27924) diese gröblich gepulverten Rohstoffe mit so viel Schwefelsäure gemischt, dass deren gesammte Phosphorsäure in wasserlöslicher Form frei wird. Die Masse wird nun mit wenig Wasser ausgelaugt und die verdünnte Phosphorsäure vom Rückstande getrennt. Aus demselben wird Eisen und Mangan durch Behandlung mit Königswasser und Auswaschen der Chlorverbindungen mit Wasser entfernt. Die nunmehr von Eisen und Mangan freie Masse wird, je nachdem man ein höher- oder minder hochprocentiges Superphosphat herzustellen beabsichtigt, mit der vorhin gewonnenen Phosphorsäure wieder gemischt und getrocknet.

Um zur Verarbeitung der beim basischen Processe erhaltenen Schlacken die Oxydule von Eisen und Mangan in Oxyde und Oxydoxydule überzuführen und die Zerstörung der Sulfide zu bewirken, werden nach C. Scheibler in Berlin (D. R. P. Nr. 25020) die nur zu gröberen Stücken von etwa Faustgrösse zerschlagenen Schlacken einem sorgfältigen Glühprocesse unter reichlichem Luftzutritte ausgesetzt. Wenn man die so in Stücken geglühte Schlacke alsdann der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf aussetzt, so zerfällt dieselbe zu einem äusserst feinen Pulver, indem der in der Schlacke enthaltene Aetzkalk

sich in Kalkhydrat verwandelt. Durch diese Umwandlung erleidet die Schlacke eine viel feinere Zerkleinerung, als dies auf mechanischem Wege, d. h. Pulverisirung in Kollergängen oder Schleudermühlen bewirkt werden kann.

Nach R. Hasenclever[1]) sind in Schalke und Stolberg Anlagen im Betriebe, in welchen die Schlacken vom basischen Processe nach dem Scheibler'schen Verfahren auf Phosphat verarbeitet werden. Man verwendet in Schalke zur Röstung der Schlacken Flammöfen mit geneigter doppelter Sohle, welche 9 Meter Länge bei 1,5 Meter Herdbreite besitzen, so dass also eine gesammte Herdlänge von 18 Meter vorhanden ist, welche die volle Ausnützung der Wärme für den Röstprocess gestattet. Zum Rösten von 1000 Kilogrm. Schlacke werden je nach der Qualität 100 bis 130 Kilogrm. Kohlen nothwendig und ein solcher Ofen röstet in 24 Stunden 15 bis 17,5 Tonnen Schlacken. Die gerösteten Schlackenstücke werden mit Wasserdampf behandelt. Der in der Schlacke enthaltene freie Kalk bildet hierbei Kalkhydrat und zersprengt die Schlackenstücke derart, dass sich dieselben, wenn der Dampf lange genug einwirkt, in das feinste Pulver verwandeln, wie solches in gleicher Feinheit durch die besten Zerkleinerungsapparate nicht erzielt werden kann. Die in geeigneten Schwelapparaten mit Dampf zerkleinerten Schlacken werden dann auf Siebe gebracht, auf welchen die in der Schlacke enthalten gewesenen Stahl- bezieh. Eisenkörner abgetrennt werden. Ebenso bleiben diejenigen Schlackentheile auf den Sieben zurück, welche der Einwirkung des Dampfes nicht genügend ausgesetzt und deshalb nicht vollkommen zerfallen waren. Die letzteren lassen sich in Schleudermühlen oder unter Kollergängen leicht vollkommen zerkleinern und werden dann mit den zuerst abgesiebten feinen Schlacken einem Vorrathskasten zugeführt, aus welchem die Schlacken für die darauf folgenden Lösungsprocesse entnommen werden. Der in den gerösteten Schlacken enthaltene freie Kalk kann durch Behandlung dieser Schlacke mit Wasser in Rührwerken oder durch Abschlemmen in Form von Kalkmilch gewonnen und für die später folgenden Fällungsprocesse verwendet werden. Die gerösteten, zerkleinerten, von den Metalltheilchen und vom freien Kalke befreiten Schlacken werden dann mit Salzsäure behandelt. Die Anwendung von Schwefelsäure würde den Nachtheil haben, dass der bei der Lösung von Phosphorsäure gebildete schwefelsaure Kalk den Rückstand verunreinigt und in dieser Form zur Wiederverwendung für metallurgische Zwecke unverwendbar machen würde. Ausserdem umhüllt der gebildete Gyps den feinen Schlackenstaub und verhindert so leicht die vollständige Einwirkung der Säure auf die Schlacken und damit die vollständige Extraction der Phosphorsäure. Die Menge der Säure ist zweckmässig so zu bemessen, dass nur die in freiem Zustande vorhandenen und die an Kieselsäure und Phosphorsäure gebundenen Erdbasen in Lösung gehen. Der Verdünnungsgrad wird

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 206.

so hoch gewählt, als es die Bequemlichkeit beim Grossbetriebe gestattet. Man arbeitet am besten mit Verdünnungen von 1 Vol. käuflicher Säure von 21° B. auf 10 bis 15 Vol. Wasser und wird dann die so nachtheilige Ausscheidung von gelatinöser Kieselsäure in der Regel vermeiden. Die angewendeten Säuremengen schwanken naturgemäss je nach der Zusammensetzung der Schlacken und sind um so grösser, je höher die in dem Schlackenpulver noch vorhandene Menge an freiem Kalk sowie die Menge des an Kieselsäure und Phosphorsäure gebundenen Kalkes ist. Bei den in Deutschland dargestellten Thomasschlacken schwankt hiernach der Säureverbrauch für 1 Kilogrm. Schlacke zwischen 1,25 bis 1,5 Liter Salzsäure. Die Lösung selbst wird in Gefässen mit geeigneten Rührwerken vorgenommen und vollzieht sich vollständig binnen wenigen Minuten. Die erhaltene Lösung wird nun von dem Rückstande durch Absetzenlassen getrennt und alsdann der Fällung unterzogen. Diese geschieht am zuverlässigsten durch sorgfältig bereitete Kalkmilch und wird in der Weise bewirkt, dass entweder die Kieselsäure gleichzeitig mit der Phosphorsäure niedergeschlagen wird, oder dass durch nicht vollständige Neutralisirung nur die Erdphosphate, die geringen mitgelösten Mengen von Eisen und unwesentliche Mengen Kieselsäure gefällt werden, während die Hauptmenge der Kieselsäure in der Endlauge gelöst verbleibt und mit derselben abfliesst. Die Fällung geschieht in Rührgefässen und das gefällte Material wird am zweckmässigsten in Filterpressen abgepresst, ausgewaschen, getrocknet und ist dann als Kalkbiphosphat für die Landwirthschaft direkt verwerthbar. Der bei der Behandlung der Schlacke mit Salzsäure bleibende Rückstand hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	1,48	3,60
Phosphorsäure	3,00	0,60
Eisenoxyd	49,80	68,28
Manganoxyd	17,06	12,70
Kalk	15,60	4,00
Magnesia	12,50	11,35
	99,44	100,53

Es gelang mit Leichtigkeit, unter Anwendung dieses Processes ein Produkt zu erzielen, welches 35 bis 37 Proc. Phosphorsäure in Form von zweibasisch phosphorsaurem Kalke enthält. Glüht man dieses Material, so erhält man ein Produkt, dessen Phosphorsäuregehalt 45 Proc. übersteigt. Es liegt auf der Hand, dass das Biphosphat bei seinem niedrigen Kalkgehalte sich zur Darstellung von Superphosphaten vorzüglich eignen wird, da hierzu höchstens die Hälfte der Schwefelsäure erforderlich, welche nothwendig ist, um Phosphorit aufzuschliessen. Die Einwirkung dieses Verfahrens auf den Salzsäureverbrauch wird eine sehr beträchtliche sein, da zur Verarbeitung von 1000 Kilogrm. Schlacken 1000 bis 1500 Kilogrm. Salzsäure erforderlich sind.

A. Frank in Charlottenburg (D. R. P. Nr. 27 106) empfiehlt zur Aufschliessung von Schwefel und Phosphor haltigen Schlacken die

Verwendung von Chlormagnesium. Die flüssige Schlacke lässt man in eine Chlormagnesiumlösung von etwa 1,06 spec. Gew. laufen und zerrührt dieselbe zu Schlackenmehl. Dabei zersetzen sich die in der Schlacke enthaltenen Sulfide und Sulfüre unter Bildung von Schwefelwasserstoff; desgleichen setzt sich der in basischer Schlacke enthaltene ungebundene Kalk mit Chlormagnesium zu Magnesia und Chlorcalcium um und bewirkt so indirekt eine Concentration und leichtere Löslichkeit von in der Schlacke enthaltenen Phosphaten, da für je 28 Th. Calciumoxyd 20 Th. Magnesiumoxyd äquivalent eintreten, welches letztere zum Theile noch durch Schlämmen und Absetzen entfernt werden kann. Ausserdem wird durch nachheriges Erhitzen des Schlackenmehles mit dem noch anhaftenden oder auch mit noch zuzusetzendem Chlormagnesium in oxydirender Flamme eine theilweise höhere Oxydation der in der Schlacke enthaltenen, ihrer direkten Anwendung als Dungmittel nachtheiligen Oxydule von Eisen o. dgl. bewirkt. — Anstatt die feuerflüssige Schlacke direkt in Chlormagnesiumlösung einlaufen zu lassen, könnte man natürlich auch die bereits erstarrte und fein zertheilte Schlacke mit Chlormagnesiumlösung unter Anwendung von höherem Dampfdrucke behandeln, um die in der Schlacke enthaltenen Schwefelverbindungen zu zerlegen und den ungebundenen Kalk durch Umwandlung in Chlorcalcium in Lösung zu bringen. In entsprechender Weise kann man auch andere Phosphate, namentlich solche, welche nicht an Phosphorsäure gebundenen, durch Glühen zu kausticirenden Kalk enthalten, z. B. Phosphorsäure haltigen Mergel, nach dem Glühen mit Chlormagnesium behandeln.

Die so behandelten Schlacken und Phosphate können direkt als Dungmittel verwendet werden. Vortheilhafter wird aber das Phosphorsäure haltige Material mit Chlormagnesiumlösung unter Zusatz von Chlorammonium und Salzsäure derart behandelt, dass auf 1 Aeq. dreibasisch phosphorsauren Kalk ungefähr 1 Aeq. Salzsäure sowie 2 Aeq. Chlormagnesium und 1 Aeq. Chlorammonium kommt. Die Salzsäure löst den phosphorsauren Kalk und gibt ihn wieder an das vorhandene Chlormagnesium und Ammoniaksalz zur Doppelzersetzung derart ab, dass sich Chlorcalcium und phosphorsaure Ammoniakmagnesia in der Lösung bilden; letztere wird nach Beendigung der Umsetzung durch Abstumpfung der freien Säure mit kohlensaurem Kalk oder Magnesia und schliesslichem Zusatze von Aetzalkalien oder ätzalkalischen Erden ausgefällt. — An Stelle des Chlormagnesiums und Chlorammons kann man auch schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Ammoniak neben freier Salzsäure in den vorher angegebenen Verhältnissen derart benutzen, dass auf 1 Aeq. dreibasisch phosphorsauren Kalk 2 Aeq. schwefelsaure Magnesia und 1 Aeq. schwefelsaures Ammoniak nebst etwas mehr als 1 Aeq. Salzsäure verwendet werden. Die betreffenden schwefelsauren Salze setzt man entweder direkt zu, oder auch in der Art, dass man sie theilweise als Chlorverbindungen den betreffenden Basen unter gleichzeitigem Zusatze einer diesem Theile äquivalenten Menge freier Schwefel-

säure beifügt, um so die für Aufschliessung und Lösung selbst des dreibasisch phosphorsauren Kalkes erforderliche Menge freier Salzsäure in der Lösung zu bilden. Das entstandene Ammonium-Magnesiumphosphat wird durch die freie Salzsäure in Lösung gehalten, der Kalk scheidet sich grösstentheils als Gyps aus.

Frank[1]) bemerkt ferner, dass die bisherigen Verfahren zur Verarbeitung basischer Schlacken von der Beschaffung billiger Salzsäure abhängig sind, während aller Voraussicht nach der Preis dieser Säure, welcher schon jetzt bedeutend erhöht werden musste, um die Concurrenz mit der Ammoniaksodafabrikation bestehen zu können, in den nächsten Jahren noch weiter steigen wird. Dagegen erspart sein Verfahren die grossen Mengen von Salzsäure, welche für Lösung des in den Schlacken und manchen anderen Phosphaten enthaltenen freien, oder kohlensauren Kalkes nothwendig sind und bedingt für letzteren nur eine vorherige Causticirung durch Brennen. Für die weitere Verarbeitung der Schlacken ist es vortheilhaft Eisen und Mangan möglichst in schwerlösliche, geglühte Oxyde zu verwandeln und bietet hierzu das Chlormagnesium ein besonders geeignetes und in anderen metallurgischen Operationen vielfach erprobtes Material für chlorirendes Rösten. Bei der hierauf folgenden eigentlichen Extraction und Umwandlung der Phosphorsäure in phosphorsaure Ammoniakmagnesia hat er den Verbrauch der Salzsäure ebenfalls möglichst beschränkt bez. durch Chlormagnesium und Schwefelsäure ersetzt. Durch Zuhülfenahme von schwefelsaurem Magnesium, welches in Form von Kieserit aus Stassfurt bezogen werden kann, stellt sich aber auch die zur Fällung des Kalkes erforderte Schwefelsäure billiger, als sie an vielen Orten Deutschlands hergestellt werden kann. Wird die salzsaure Lösung, welche neben phosphorsaurer Ammoniakmagnesia stets schwefelsauren Kalk enthält, eingedampft, so fällt letzterer bei entsprechender Concentration und ebenso kann hierbei ein Theil der freien Salzsäure wieder gewonnen werden.

Das von G. Rocour in Lüttich (vgl. J. 1883. 52) angegebene Verfahren hat im Zusatzpatente (Nr. 25258) Abänderung erfahren. Beim reducirenden Schmelzen der Phosphor haltigen Metallschlacke im Schachtofen erhält man einen Lech mit 20 bis 20,5 Proc. Phosphor. Derselbe wird zu feinem Pulver zerkleinert und mit einer bestimmten Menge ebenfalls fein zerkleinerten, wasserfreien, schwefelsauren Natrons gemischt und zwar im Verhältnisse von 3 oder 7 Th. zu 1 Th. des in dem Leche enthaltenen Phosphors. Das Gemisch wird in einem mit möglichst wenig oxydirender Flamme brennenden Ofen auf Rothglut gebracht, in Folge dessen ein grosser Theil des Phosphors unter Wärmeentwickelung in phosphorsaures Natron übergeht, während ein Theil des Eisens und Mangans sich in Phosphate, Schwefelverbindungen und Oxyde umsetzt. Die Masse wird dann aus dem Ofen genommen und mit Wasser behandelt, um durch Krystallisation das phosphorsaure Natron aus der

1) Chem. Industrie 1884 S. 247.

Flüssigkeit zu gewinnen, welches durch spätere Auskrystallisirung nicht ausgeschieden werden kann. Der unlösliche Rückstand wird, wenn derselbe noch eine beträchtliche Menge unlösliches Eisen- und Manganphosphat enthält, getrocknet, fein zerkleinert und im Verhältnisse zu dem darin enthaltenen Eisenphosphate mit einer neuen Menge schwefelsauren Natrons und mit Kohlenpulver gemischt. Die Mischung gelangt dann im Flammofen bei reducirender Flamme zur Rothglut, wodurch das schwefelsaure Alkali in die Schwefelverbindung übergeht und letztere unter dem Einflusse sehr hoher Temperatur und unter Umrühren der Masse das Eisen- und Manganphosphat in das Alkaliphosphat und die metallischen Schwefelverbindungen umwandelt. Die abgekühlte, mit Wasser behandelte Masse ergibt auf diese Weise eine neue Menge löslichen, krystallisirbaren Alkaliphosphates. Der unlösliche Rückstand kann nach der Röstung, durch welche der Schwefel ausgeschieden wird, als an Mangan reiches Eisenerz verwendet werden. Das Alkaliphosphat findet Verwendung bei der Herstellung künstlichen Düngers. Es kann auch die Auslaugung der Masse zwischen den beiden hinter einander folgenden Behandlungen im Flammofen unterbleiben, so dass nur eine Auslaugung stattfindet, die auf einmal das Alkaliphosphat ergibt. Diese Behandlungsweise soll eine schnellere und hinsichtlich der Herstellungskosten eine billigere sein; die Reactionen sind jedoch nicht so vollkommen und verliert man dabei eine grössere Menge nicht in Alkaliphosphat umgewandelten Phosphors. — An Stelle des schwefelsauren Alkalis kann man auch Soda oder Potasche verwenden, oder die salpetersauren Verbindungen derselben Basen; die Sulfate sollen jedoch mit mehr Vortheil angewendet werden.

Der Phosphorlech kann auch folgendermaassen behandelt werden. Nach Maassgabe seiner Herstellung im Kupol- oder Hochofen oder nach seiner Umschmelzung im Kupolofen verbläst man ihn in einer Bessemerbirne mit basischem Futter unter Zusatz von 2 oder 4 Th. Dolomit oder Kalk auf 1 Th. in dem Leche enthaltenen Phosphor. Um das Schmelzen der sich bildenden Phosphorsäure haltigen Metallschlacke zu befördern, kann man etwas Alkali zusetzen; nur muss man dabei Sorge tragen, den Kalk nach und nach und zwar nach Maassgabe der Verbrennung des Phosphors zuzufügen, welcher die nöthige Hitze zu seiner Umsetzung in Phosphorsäure haltige Metallschlacke liefert. Es ist vorzuziehen, den Kalk vorher zu erhitzen. Vor dem vollständigen Entphosphoren des metallischen Bades giesst man die Phosphorsäure haltige Metallschlacke ab und setzt nun aufs Neue Kalk zu, um das vollständige Entphosphoren des Metallbades nach dem basischen Verfahren zu erzielen. Man erhält eine Phosphorsäure haltige Metallschlacke, welche verhältnissmässig nur wenig Eisen oder Mangan enthält, aber ein um so grösseres Verhältniss an Phosphorsäure, als der Zusatz an Kalk gering und die Temperatur sehr hoch gewesen ist. Diese Schlacke soll zerkleinert direkt als Düngemittel, oder nach Behandlung mit Säuren als Superphosphat verwendet werden. — Das zweite angegebene Verfahren der Behandlung des Phos-

phorlechs liefert den Phosphor in Form eines Handelsartikels von geringerm Werth, als der aus der Behandlung mit schwefelsauren Alkalien hervorgehende. Unter gewissen Umständen kann jedoch der Werth des Metalles im Leche, das in derselben Hitze in Stahl umgewandelt wird, diesen Werthunterschied angeblich ausgleichen.

Nach W. Sidney Gilchrist Thomas und Th. Twynam in London (Engl. P. 1883. Nr. 438) wird die gepulverte basische Schlacke geröstet und mit Salzsäure behandelt. Ist nicht genügend Eisenoxyd vorhanden, um mit der vorhandenen Phosphorsäure Phosphat zu bilden, so wird solches in Form von Puddelschlacken zugesetzt. Das Eisenoxydul kann auch durch Chlor, Braunsteinzusatz, Lufteinführung in die Lösung höher oxydirt werden. Aus der abgezogenen Lösung wird dann durch Kalk Ferriphosphat gefällt. Das ausgewaschene Phosphat wird getrocknet und durch Schwefelsäure zersetzt. Das sich ausscheidende Ferrisulfat soll auf rauchende Schwefelsäure verarbeitet, die schwefelsaure Phosphatlösung zur Herstellung von Superphosphat verwendet werden.

Nach A. Adair und W. Thomkinson in Seaton Carew (Engl. P. 1883. Nr. 747) sollen die gepulverten Schlacken in eisernen Pfannen mit soviel Natronlauge erhitzt werden, dass sich Trinatriumphosphat bilden kann. Durch das Filtrat wird Luft und Kohlensäure gepresst, um Kieselsäure, Thonerde, Eisen und Mangan zu fällen, worauf die Phosphorsäure mit Kalkmilch gefällt werden soll. — Die Aufschliessung der Schlacken soll auch mit Ammoniak in geschlossenen Gefässen ausgeführt werden.

A. Bleichert in Leipzig (*D. R. P. Nr. 22 947) beschreibt einen Seilbahnwagen zum Transport flüssiger Hochofenschlacken, — Gebr. Buderus in Sophienhütte (*D. R. P. Nr. 23 973) einen Apparat zur Entwässerung granulirter Hochofenschlacke, — die Königin Marienhütte in Cainsdorf (*D. R. P. Nr. 27 086) die Herstellung von Schlackengussformstücken[1]).

III. *Herstellung von Roheisen.*

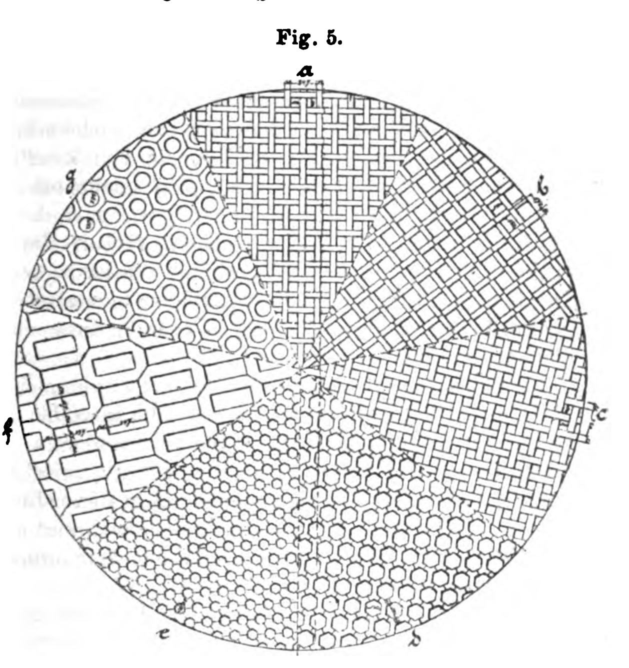
Aeltere und neuere Gebläsemaschinen werden von H. Fehland[2]) besprochen.

F. W. Lürmann[3]) bespricht verschiedene Steinausfüllungen für Cowper'sche Winderhitzer, welche in Fig. 5 angegeben sind. *a* ist die Art der Ausfüllung der sogenannten Siemens'schen Regeneratoren. Die Oeffnungen zwischen den Steinen bleiben bei der gebräuchlichen Steinform von 247 × 150 × 50 genau 100 Millimeter Quadrat. — *b* ist eine neuere Ausfüllung mit einer Steinform von

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *232.
2) Stahl und Eisen 1884 S. 605.
3) Stahl und Eisen 1884 S. *484.

170 × 150 × 50, welche grössere Oeffnungen von 150 Millimeter Quadrat zulässt. — *c* ist eine Abart von *a* mit Steinen von Normalformat, welche den Vortheil hat, dass die Steine immer zu haben sind, und welche Oeffnungen von 92,5 Millimeter Quadrat gestattet. — *d* ist eine von Cowper vorgeschlagene (S. 51) neuere Ausfüllung, deren Steine zwar auf einer drainrohrähnlichen Presse herstellbar, aber so schwach sind, dass sie wohl schwerlich ohne grossen Bruch vom Herstellungs- bis zum Verwendungsort gelangen können. Die Oeffnungen bilden Sechsecke von 150 Millimeter lichter Weite, quer durch gemessen. — *e* ist gleich der Ausfüllung *d*, nur sind die Steine dicker, damit der Steininhalt grösser, und die Oeffnungen kleiner genommen. — *f* ist eine von Steffen (J. 1883. 72) vorgeschlagene Steinform mit viereckiger Oeffnung mit der bedeutenden Grösse von 397 × 167. — *g* ist die der auf den Edgar Thomson-Werken (J. 1883. 71) angewendeten Steine mit einer runden Oeffnung von 152 Millim. Durchmesser. — Die folgenden Zahlen gelten für je ein Meter Höhe der Ausfüllung.

Fig. 5.



Für die Ausfüllung:	a	b	c	d	e	f	g
Heizfläche in Quadratmet.	320	270	265,8	265	229,7	156	145
Steinmasse in Kubikmet.	12	9,88	13,84	10,1	14,7	10,53	14,5
Querschuitt in Quadratmet.	8	10,12	6,16	9,9	5,3	9,47	5,5

Nach dieser Zusammenstellung ist die Steinausfüllung *a* der sogenannten Siemens'schen Regeneratoren, diejenige, welche den meisten der verschiedenen Anforderungen genügt.

Vergleichende Resultate eines Hochofenbetriebes bei Anwendung von Windtemperaturen von 532 bis 768° wurden von W. Hawdon auf dem 1883er Frühjahrs-Meeting des Iron and Steel

Institute in London mitgetheilt [1]). Auf den Newport Iron Works bei Middlesbrough waren die alten eisernen Winderhitzer eines Hochofens durch zwei Cowper'sche Winderhitzer ersetzt, und wurden diese nun zunächst nach einem Nachbarofen hin mitbenutzt, welcher noch eiserne Winderhitzer hatte, um die folgenden vergleichenden Resultate zu erhalten. Der Hochofen ist 25,90 Meter hoch, hat 8,23 Meter Kohlensackdurchmesser, einen Rastwinkel von 66,5° und 830 Kubikm. Inhalt. Dieser Koloss macht gewöhnlich nur 406 Tonnen in der Woche, also nur 58 Tonnen im Tage, aus dem sehr gleichmässigen, gerösteten und leichtschmelzigen Cleveland-Eisenstein von 38 Proc. Gehalt mit dem ausgezeichneten Durham-Koks. Ein solcher Hochofen hat 9 eiserne Winderhitzer, von welchen 8 im Betriebe sind. Jeder Winderhitzer hat 12 Röhren mit je 9,33 Quadratm. Heizfläche; mithin hat 1 Winderhitzer 112 Quadratm. und ein Hochofen 896 Quadratm. zur Verfügung. Die beiden neuen Cowper-Winderhitzer haben zusammen 3981,69 Quadratm. beheizbare Oberfläche und kosteten zusammen ausschliesslich der Fundamente und ohne Schornstein 4440 £ oder 91 020 Mark. Diese Zahlen stimmen mit den Baukosten in Deutschland überein. Diese beiden Cowper-Winderhitzer sind mit dem benachbarten Ofen durch eine besondere Leitung von 1,308 Meter Durchm. verbunden, welche mit einem Steinfutter von 355 Millim. Stärke versehen und 20,60 Meter lang ist. Die Temperaturabnahme soll in dieser Leitung nur 6° betragen haben. Der Wind für den Ofen wurde während einer gewissen Zeit in den eisernen und dann in den steinernen Winderhitzern erwärmt. Die Windpressung an den Düsen betrug 0,315 Atm. Die Resultate sind in folgender Tabelle auf die in Deutschland geltenden Tonnen umgerechnet.

Wochen Versuchszeit	Art der Winderhitzer	Mittlere Windtemperatur °	Düsendurchmesser Millim.	Wöchentliche Produktion Tonnen	Qualität	Auf 1000 Kilogramm Roheisen: Koks Kilogr.	Kalk Kilogr.	gerösteter Cleveland-Eisenstein Kilogr.	Purple ore *) Kilogr.	Si im Roheisen Proc.
7	eiserne	532	4 zu je 108 1 „ 95,25	406,4	3,23	1190	575	2360	18	2,4
4	steinerne	630	desgl.	415,5	3,36	1160,5	575	2370	18	2,6
2	desgl.	702	4 zu je 120,65 1 „ 95,25	456,18	3,35	1151	606	2352	18	2,5
7	desgl.	721	4 „ 133,35 1 „ 95,25	468,3	3,14	1140	608	2362,5	17,5	2,6
2	desgl.	760	desgl.	465,3	3,02	1115	610	2351	17,5	2,6

*) Purple ore ist die Bezeichnung für die Abfälle der Kupfergewinnung aus Rio-Tinto-Erzen, welche zum Abdichten der Gasfangglocke dienen.

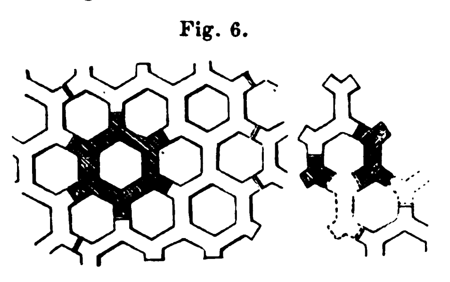
Die steinernen Winderhitzer geben ferner gegen die eisernen eine Ersparniss an Hochofengasen von 1110 Kilogrm. auf 1 Tonne Eisen,

1) Engineering 35 S. 455.



welche Hawdon zur Erzröstung verwenden will. Die Ausnutzung der durch Verbrennung der Gase erzeugten Wärme soll auch in den steinernen Winderhitzern eine vollkommenere sein als in den eisernen, und die Verbrennungsprodukte sollen deshalb bei ersteren mit 121°, bei letzteren mit 671° austreten. Trotzdem soll der Schornstein bei ersteren besser ziehen, und wird dies besonders als Vortheil hervorgehoben. Die Temperatur der Gichtgase ist von Hawdon während 24 Stunden in Zwischenräumen von 15 bis 20 Minuten gemessen, und gefunden, dass an einem Tage, an welchem die Windtemperatur durchschnittlich 574° war, die Gastemperatur durchschnittlich 255° (mindestens 162° und höchstens 411° in derselben Zeit) betrug [1]).

Fig. 6.



E. A. Cowper [2]) bespricht die neuesten Verbesserungen an den nach ihm benannten Winderhitzern. Darnach verwendet er neuerdings Füllsteine von beistehendem Querschnitte (Fig. 6) (vgl. J. 1883. 72). — Auf die Winderhitzungsapparate von W. Whitwell (*D. R. P. Nr. 24 439) — und von B. Ford und J. Moncur in London (*D. R. P. Nr. 24 134) möge verwiesen werden [3]).

Nach H. Rémaury [4]) ist die Einrichtung der Cowper'schen Winderhitzer mit nur einer Kammer und einem Dome zwar sehr einfach, aber die Gase wechseln auch nur einmal die Richtung und ist es deshalb zu fürchten, dass sich parallele Gas- und Luftströme bilden, welche keine vollkommene Verbrennung zulassen. Ausserdem ist durch diese Anordnung die Staubablagerung weniger gesichert, als durch die wiederholten

1) Die dabei mitgetheilte Tabelle zeigt nach F. W. Lürmann (Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1883 S. 799), dass der Hochofen innerhalb der betreffenden 24 Stunden sehr unregelmässig beschickt wurde. Von 4 Uhr bis 6⁴⁰ Uhr morgens keine Gicht; von da bis 11²⁰ Uhr 16 Gichten; dann bis 2 Uhr keine Gicht; von da bis 4²⁹ noch 7 Gichten und dann bis 6¹⁵ keine Gicht. Es kann dies entweder Folge einer üblen Gewohnheit der dortigen Aufgeber oder aber angeordnet sein, um die bei der verschiedenen Beschickung erwarteten verschiedenen Temperaturen nachzuweisen. Durch J. L. Bell ist es in England Sitte geworden, alle solche technisch bemerkenswerthen Thatsachen, wie die Vergleichung der verschiedenen Betriebe bei verschiedenen Windtemperaturen, auch durch Gasanalysen und grossartige Wärmebilanzen zu belegen. Nur schade, dass alle diese auch von Hawdon in dem betreffenden Vortrage mitgetheilten Analysen und die darauf begründeten Berechnungen, ebenso wie in Bell's Chemie des Hochofens, zu genau mit den in der Wirklichkeit gefundenen Schmelzresultaten übereinstimmen, um den Eindruck der Richtigkeit aufkommen zu lassen.

2) Engineering 36 S. 161 u. 254; Stahl und Eisen 1883 S. 611.

3) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *352.

4) Génie civil 3 S. 242; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1883 S. 477.

Richtungsänderungen der Whitwell'schen Apparate und gelangt fast der gesammte Staub bis in die Schächte des Füllmauerwerkes und sogar bis in die kalten Reinigungszüge. Die Wegschaffung des Staubes ist um so schwieriger, als die Ziegel der Steinausfüllung sich in Folge der durch die Reinigung nothwendigen Abkühlungen sowie durch die Hochkantstellung der Steine in den Schächten auf einander verschieben. Die Frage der Reinigung und Unterhaltung ist bei der Wahl der steinernen Winderhitzer die wichtigste. Ein Winderhitzer, gleichviel welchen Systemes, wird immer gut arbeiten, so lange er neu ist oder in gutem Zustande erhalten wird. Die Whitwell'schen Apparate lassen sich von aussen bei Rothglühhitze reinigen; man kann mit Besen, mit Schabern mit Gegengewicht oder mit Kratzen an eisernen Stielen in die Schächte kommen, je nach der Natur und der Festigkeit des zu entfernenden Staubes. Die Arbeiter befinden sich dabei ausserhalb der Winderhitzer in freier Luft und werden weder durch Hitze, noch durch Staub belästigt, obgleich die Apparate selbst heiss bleiben. Die Ueberwachung und die Prüfung der Reinigung ist ebenfalls leichter. Uebrigens sind die ersten Kammern, wo die Temperatur am höchsten ist und wo sich der meiste Staub ansetzt, auch so geräumig, dass sie von Zeit zu Zeit mittels Befahrens und Abkratzens von Hand gereinigt werden können. Die Cowper'schen Winderhitzer können nur gereinigt werden, wenn sie kalt sind, und trotz der Erkaltung ist die Reinigung nur unvollkommen und schwierig, weil man nicht mit steifen Kratzen arbeiten kann, indem die Höhe des Gewölbes dies nicht gestattet. Nach einer gewissen Zeit sind die hochkantig gestellten Steine verschoben, das Reinigungswerkzeug geht nicht mehr durch die Schächte und diese verstopfen sich bald. Wenn ein Theil der Schächte auf diese Weise verstopft ist, gibt der Cowper'sche Winderhitzer keine Hitze mehr. Man muss dann das Mauerwerk herausbrechen, was viel Zeit und Geld kostet. Die Anwendung von Pulverexplosionen zur Lösung des Staubes ist zwar von verschiedener Seite empfohlen worden, ist jedoch nicht ernstlich als Reinigungsmittel anzusehen für steinerne Winderhitzer, in denen der Staub fest an den Steinen haftet oder sogar theilweise verschlackt, wenn nicht gar geschmolzen ist.

Böller zum Reinigen der Winderhitzungsapparate. Zur Beseitigung des Staubes, welcher sich nach und nach in den Durchzügen der Cowper'schen Apparate ablagert, erweist sich am zweckmässigsten die Erregung einer starken Lufterschütterung, welche die Staub- und Russmassen zu Falle bringt. Zu diesem Zwecke werden von Cowper Schüsse aus einem Böller durch eine Seitenöffnung in den Apparat hineingefeuert. Vortheilhafter erscheint es nach J. Ellison [1]) den Böller in lothrechter Stellung zur Anwendung zu bringen, weil alsdann der Schuss in der Richtung der Luftwege und nicht rechtwinkelig zu denselben erfolgt, wie im ersten Falle.

---

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *122.



Um noch höhere Temperaturen zu erzielen, als man mit den Cowper- und Whitwell'schen Apparaten erreichen kann, schlagen J. Coover Long in Richmond Furnace, Penns., Nordamerika (*D. R. P. Nr. 22 422) vor, die Whitwell'schen Winderhitzer mit ähnlich eingerichteten Apparaten zu verbinden, in denen das Gas und die Verbrennungsluft vorgewärmt werden, ehe sie in dem eigentlichen Whitwell-Apparat zur Verbrennung gelangen. — Atterberg und Dillner[1]) machen allgemeine Bemerkungen über Wärmapparate.

Ueber die Durchgangszeit der Gichten in den Hochöfen hat H. Fehland[2]) Erhebungen angestellt, da es auf diese bei Berechnung des Rauminhaltes der Oefen wesentlich ankommt. Ein rheinisches Hüttenwerk für weissstrahliges Puddeleisen hat in 24 Stunden 40 Gichten von

3,75 Tonnen Erz	(1 Kubikm. = 1900 Kilogrm.)	=	1,97 Kubikm.
1,25 Kalk	(2 = 1500)	=	0,83
1,9 Koks	(1 = 450)	=	4,20
			7,00 Kubikm.

Der Ofeninhalt ist $J = 232$ Kubikm.; der Ofen fasst also 33 Gichten, aber wegen Zusammensinterung der Beschickung erfahrungsmässig $^1/_8$ mehr oder 37 Gichten. Die Durchgangszeit der Gichten wird für diesen Ofen also 22 Stunden sein. — Ein westfälisches Werk hat 34 Gichten von:

3,2 Tonnen Erz . . .	1,68 Kubikm.
1,1 Kalk . .	0,73
1,65 Koks . .	3,67
	6,08 Kubikm.

Bei $J = 164$ fasst der Ofen unter $^1/_8$ Zusatz 30,5 Gichten und hat stark 21 Stunden Durchsetzzeit. — Ein österreichischer Hochofen hat dagegen 22 bis 24 Gichten von

6,72 Tonnen Erz . .	3,62 Kubikm.
1,78 Kalk . .	1,13
3,8 Koks . .	10,13
	14,88 Kubikm.

Aus $J = 253$ Kubikm. erfolgen unter $^1/_8$ Zuschlag 19 Gichten, so dass die Durchgangszeit also 21 bis 19 Stunden beträgt. — Man hat demnach für weissstrahliges Eisen und Oefen von etwa 20 Meter Höhe für Koksbetrieb zur Berechnung des Rauminhaltes derselben einfach zu ermitteln, wie viel Kubikmeter die der beabsichtigten Tagesleistung an Roheisen entsprechenden Schmelzmaterialien an Raum erfordern und hiervon $^7/_9$ oder 0,8 als J anzunehmen. Sehr niedrige und kleine Oefen können auf Kosten des Koksverbrauches mit einer weit geringeren Durchgangszeit der Gichten auskommen. So hat z. B. ein rheinisches Werk bei Oefen von 13 Meter Höhe und $J = 110$ im gewöhnlichen Betriebe nur eine solche von 11 bis 11,5 Stunden, aber auch schon mit 10 Stunden längere Zeit hindurch gearbeitet. — Steirische Holzkohlen-Hochöfen von $J = 66$ Kubikm., bei 14,5 Meter Höhe und 3,0 Meter

1) Wermländska Annaler 1882; Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. 581.
2) Stahl und Eisen 1884 S. 331, 439 und 497.

Kohlensackweite, haben 56 Gichten von 1,8 Kubikm. Kohle und 0,365 Kubikm. Möller, mithin 14,7 Stunden Durchgangszeit.

Die Ilseder Hütte für Phosphorreiches Eisen hat bei 296 Kubikm. Inhalt täglich 30,5 Gichten von

11,7 Tonnen	Eisenstein	(1 Kubikm. = 1922 Kilogrm.)	= 6,09 Kubikm.
4	Koks	(1 = 475	= 8,42
			14,51 Kubikm.

so dass der Ofen einschliesslich $^1/_8$ Zuschlag = 23 Gichten fasst, welche demnach eine Durchgangszeit von etwa 13 Stunden besitzen. Einer der neueren westfälischen Oefen für Thomaseisen dagegen hat 63 Gichten von 5,9 Kubikm., einen Inhalt von 235 Kubikm., fasst also einschliesslich Zuschlag 45 Gichten und hat demnach etwa 17 Stunden Durchsetzzeit.

Ein siegensches Werk für Spiegeleisen mit 93 Kubikm. Ofeninhalt hat 25 Gichten von

2,9 Tonnen	Eisenstein (1 Kubikm. = 1750 Kilogrm.)	= 1,66 Kubikm.
0,9	Kalk	0,60
1,56	Koks	3,47
		5,73 Kubikm.

Der Ofen fasst demnach einschliesslich Zuschlag 18 Gichten mit etwa $17^1/_4$ Stunden Durchgangszeit. In einem anderen Ofen von 136 Kubikm. Inhalt gehen 48 Gichten nieder von

1,93 Tonnen	Eisenstein (1 Kubikm. = 1800 Kilogrm.)	= 1,07 Kubikm.
0,99	Kalkstein	0,66
1,20	Koks	2,67
		4,40 Kubikm.

so dass der Ofeninhalt 35 Gichten bei einer Durchgangszeit von $17^1/_2$ Stunden entspricht. — Bei Giessereieisen ist zu unterscheiden, ob dasselbe feinkörnig, zum direkten Vergiessen erblasen, oder auf die Erzeugung von Eisen Nr. 1 zum Umschmelzen und mit hohem Gehalte an Silicium hingearbeitet werden soll.

J	= 325 Kubikm.	167 Kubikm.	73,5 Kubikm.
Gichtenzahl	= 22	24	$45^1/_2$
Für 1 Gicht an Erz	3,70 Kubikm.	1,57 Kubikm.	0,44 Kubikm.
Kalk	1,64	0,83	0,18
Koks	9,42	4,44	0,83
eine Gicht	14,76	6,84	1,45
Fassung an Gichten	$24^3/_4$	$27^1/_2$	57
Durchgangszeit	27 Std.	$27^1/_2$ Std.	30 Std.

Hiernach würde für Giessereieisen Nr. 1 die Durchgangszeit der Gichten zu 27 bis 30 Stunden in Rechnung zu bringen sein. — Oefen, welche nur auf Nr. 1 und 2 betrieben, haben folgende Verhältnisse:

J	= 203 Kubikm.	285 Kubikm.
Gichtenzahl	= $10^1/_2$	27,5
Für 1 Gicht an Erz	3,80 Kubikm.	2,20 Kubikm.
Kalk	0,96	0,37
Koks	9,78	5,33
eine Gicht	14,54	7,90
Fassung an Gichten	$15^3/_4$	40,6
Durchgangszeit	36 Std.	35,4 Std.



Für diese Eisensorte dürfte demnach die Durchgangszeit zu 36 Stunden anzunehmen sein.

Holzaschenkoks. Bekanntlich wird bei gleicher Beschickung in einem mit Holzkohlen betriebenen Hochofen ein von Phosphor und Silicium freieres Eisen hergestellt, als in einem mit Koks betriebenen Hochofen. Siegfr. Stein in Bonn (Erl. D. R. P. Nr. 25 241) schreibt dies dem Unterschiede der Aschen von Holzkohlen und Koks zu und schlägt deshalb zur Ausgleichung desselben vor, die Aschenbestandtheile beider Brennmaterialien durch entsprechende Zuschläge gleichwerthig zu machen. Zu diesem Zwecke muss zunächst die Menge und dann die Zusammensetzung der in dem betreffenden Koks enthaltenen Asche durch Analyse bestimmt werden. Durch Rechnung ist nun festzustellen, ob und wie viel in dieser Asche an Kali, Natron, Kalk und Magnesia fehlt, bezieh. wie viel von diesen Stoffen durch Baryt ersetzt werden kann. Den zu verkokenden Kohlen werden dann entsprechende Zusätze hinzugefügt, so dass die fertigen Koks eine Asche ergeben, welche vollkommen der der Holzkohlen gleich ist. Dabei ist auf möglichste Zerkleinerung und innige Mischung der Steinkohlen und der Zuschläge Bedacht zu nehmen.

Die Verwendung von Rohkohle im Hochofen besprach J. L. Bell[1]) auf der Versammlung der Iron and Steel Institute am 30. April d. J. Danach liefern einige Kohlenschächte Pennsylvaniens Anthracit, welcher vom chemischen Standpunkte aus als natürlicher Koks bezeichnet werden kann; dessen Leistung ist jedoch erfahrungsmässig etwa 10 Proc. geringer als die der künstlichen Koks und wegen ihres Zerfallens in der Wärme erfordert er einen höheren Winddruck. Als Beispiel von bituminöser Kohle wählt Bell eine bei Brockwell in Süd-Durham gefundene, von folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	81,47 Proc.
Wasserstoff	4,57
Sauerstoff	5,04
Stickstoff	0,91
Schwefel	1,22
Wasser	0,76
Asche	5,51

Die daraus hergestellten Koks haben nach der Rechnung 92,44 Proc. Kohlenstoff. Mittels der Dulong'schen Formel berechnet nun Bell für diese Kohle einen Brennwerth von 7651 W.-E., für die Koks 7395 W.-E. (Der sogen. gebundene Wasserstoff ist hierbei nicht berücksichtigt. F.) Als Bestätigung, dass thatsächlich der Brennwerth dieser Kohle fast dem Koks gleich ist, führt Bell an, dass nach Beobachtungen von Donnell auf der North-Eastern Eisenbahn die Locomotive für jede Meile durchschnittlich ebenso viel Kohle als Koks gebrauche. (Dies ist durchaus kein Beweis; vgl. J. 1881. 1050.) Die flüchtigen Bestandtheile der Kohle werden nun im Hochofen nur zum Theil verbrennen,

1) Iron 23 S. 373; Engineering 37 S. 378.

sie könnten aber zur Reduction des Eisenoxyds dienen; es ergibt sich jedoch, dass die Kohlenwasserstoffe keine erheblichen Dienste leisten. — Ein mit Cännelkohle aus Lanarkshire betriebener 22,5 Meter hoher Hochofen arbeitete mit Wind von 427°. Die von Rocholl ausgeführte Analyse der Kohle ergab:

		flüchtig
Wasser (bei 100° flüchtig) .	11,62	—
Kohlenstoff	66,00	12,59
Wasserstoff	4,34	4,34
Sauerstoff	11,09	11,09
Stickstoff	0,94	0,94
Schwefel	0,59	
Asche	5,42	
	100,00	28,96

Die Gichtgase hatten folgende Zusammensetzung:

	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.
Kohlensäure, CO_2	6,29	9,66
Kohlenoxyd, CO	29,04	28,36
Methan, CH_4	2,84	1,59
Aethylen, C_2H_4	0,24	0,23
Wasserstoff	6,83	0,48
Stickstoff	54,63	53,34
Ammoniak	0,13	0,07
Wasser	—	6,27

Verhältniss des Kohlenstoffes als CO_2 : CO = 1 : 4,62. Die Gichtgase waren 190° warm, der zugeführte Wind 427°. Auf 100 Th. Roheisen kam folgende Beschickung:

Kohle	212,0
Eisenstein	187,3
Kalkstein	54,7

Die Beschickung enthielt Kohlenstoff:

Nicht flüchtig in der Kohle	113,2
In den Kohlenwasserstoffen	26,7
Im Kalksteine	6,6
	146,5
Davon Kohlenstoff im Roheisen	3,5
Desgl. im Theer	6,9
Kohlenstoffgehalt der Gichtgase	136,1

Für 100 Th. Roheisen beträgt somit das Gewicht der Gichtgase:

		Kohlenstoff	Sauerstoff	Wasserstoff	Stickstoff
Kohlensäure	81,3	22,1	59,2	—	—
Kohlenoxyd	238,6	102,2	136,4	—	—
Methan	13,4	10,1	—	3,3	—
Aethylen	1,9	1,7	—	0,2	—
Wasserstoff	4,0	—	—	4,0	—
Stickstoff	448,9	—	—	—	448,9
Ammoniak	0,6	—	—	0,1	0,5
Wasser	52,7	—	46,9	5,8	—
	841,4	136,1	242,5	13,4	449,4

Die Wärmeverhältnisse stellen sich im Vergleiche zu einem Hochofen, welcher 111,6 Th. Koks bezieh. 102 Kohlenstoff für Clevelander geröstetes Eisenerz gebraucht, folgendermaassen:

	Rohkohle	Koks
Gebundener Kohlenstoff	113,2	102,0
Ab Kohlenstoff des Kalksteins	6,5	8,2
Bleiben für die Wärmeentwickelung	106,7	93,8
Wärmeentwickelung durch Verbrennen des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd	256 080 W.-E.[1]	225 120 W.-E.
Desgl. eines Theiles desselben zu CO_2 . . .	124 040	182 560
Durch Verbrennen von Wasserstoff	93 500	—
Wärme im Gebläsewinde	59 600	59 595
Zusammen	533 220 W.-E.	467 275 W.-E.
Davon zum Schmelzen der Schlacke	50 270 W.-E.	83 510 W.-E.
Wasserzersetzung	15 810	13 600
Austreiben und Zersetzen der Kohlensäure der Mineralien	41 180	51 510
Wasserverdampfung	15 255	1 560
Austreiben der Kohlenwasserstoffe	122 800	—
Reduction des Eisenoxyds	163 550	165 540
Kohlenstoffgehalt des Roheisens	8 400	7 200
Reduction von Silicium, Phosphor und Schwefel	21 330	20 870
Verlust durch Ofenmauerwerk	27 435	18 290
Zum Schmelzen des Eisens	33 000	33 000
Aus Kühlwasser	9 090	9 090
Durch die Gichtgase	44 765	55 215
	552 885 W.-E.	459 385 W.-E.

Bei der Verwendung von Kohle im Hochofen findet somit eine viel unvollkommenere Oxydation des Kohlenstoffes und folglich auch eine geringere Wärmeentwickelung statt als bei Koks, dagegen wird ein Theil des Wasserstoffes mit verbrannt, doch wird die erzeugte Wärme durch die zur Entgasung der Kohle erforderliche mehr als ausgeglichen. Die reducirende Wirkung der Hochofengase auf Sphärosiderit hört auf, sobald $^1/_3$ des Kohlenoxydes der Gichtgase zu Kohlensäure oxydirt ist, so dass z. B. Clevelander Erz durch die aus einem 24 Meter hohen Hochofen entweichenden Gichtgase wenig oder gar nicht reducirt wurde. Bei Verwendung roher Kohle wird diese Grenze in der Zusammensetzung der Gichtgase bei weitem nicht erreicht, da in denselben 4,64 Th. Kohlenoxyd auf 1 Th. Kohlensäure, oder unter Berücksichtigung des ebenfalls reducirenden Wasserstoffes und der Kohlenwasserstoffe 6,22 Th. auf 1 Th. Kohlensäure. Von dem in den Hochofen eingebrachten Kohlenstoffe wird der mit Wasserstoff verbundene Theil nicht bis in die Nähe der Düsen gelangen. Als Zersetzungsprodukt der atmosphärischen Feuchtigkeit ist aber Wasserstoff dort stets vorhanden, möge der Ofen mit Kohle oder Koks betrieben werden. Bei Verwendung von Koks oder Kohle müssten die Gase für je 100 Gew.-Th. Eisen folgende Mengen Kohlenstoff als Kohlensäure enthalten:

1) Im Originale steht, auf 20 berechnet: $21{,}34 \times 2400 = 51\,204$. F.

	Koks	Kohle
Von der Reduction des Eisenoxydes . .	32,9 Th.	32,9 Th.
Aus dem Kalksteine	8,2	6,5
Zusammen	41,1	39,4
Thatsächlich gefunden	32,6	22,1
Somit fehlen	8,5	17,3
Kohlenstoff in den Koks	102,0	113,2
Davon ab der Kohlenstoff, der in CO verwandelten Kohlensäure	8,5	17,3
Somit fester Kohlenstoff im Gestelle . .	93,5	95,9

Hiernach ist in beiden Fällen die Menge des thatsächlich zu den Düsen zur Schmelzung von Eisen und Schlacke gelangenden Kohlenstoffes für beide Fälle nicht wesentlich verschieden. Das vortheilhafte Arbeiten der hohen Hochöfen wird dadurch mit veranlasst, dass das Erz länger der reducirenden Wirkung des Kohlenoxydes bei einer niedrigeren Temperatur ausgesetzt ist als zur Reduction der Kohlensäure durch Kohlenstoff erforderlich ist. Daraus erklärt sich die Rückoxydirung der Kohlensäure in den älteren Cleveländer Hochöfen. Während 24 Meter hohe Oefen auf 100 Eisen etwa 32,6 Th. Kohlenstoff als Kohlensäure liefern, geben etwa 15 Meter hohe nur 27,4. Die Rückoxydirung der Kohlensäure in den schottischen Hochöfen wird jedoch theilweise auf die Anwesenheit des aus der Kohle entweichenden Wasserstoffes zurückzuführen sein. Als Bell z. B. über Kalkstein in einer rothglühenden Röhre Wasserstoff leitete, wurde etwa die Hälfte der Kohlensäure unter Wasserbildung in Kohlenoxyd verwandelt. Bei der Reduction der Kohlensäure vor den Formen werden aber die sich bildenden Wasserdämpfe wieder durch die Kohle zerlegt. Die Gase vor den Formen eines schottischen Hochofens bestanden aus:

Kohlensäure	1,43 Proc.
Kohlenoxyd	32,96
Wasserstoff	2,60
Stickstoff	63,04

Legt man der Berechnung den Stickstoff zu Grunde, so ergibt sich, da 448,9 auf 100 Roheisen kommen, 103,2 Th. Kohlenstoff statt 106,7, wie oben berechnet. — Bei der schottischen Cännelkohle wird die Verbrennung der daraus entwickelten Gase die zur Entgasung derselben erforderliche Wärme liefern. 100 Kohle sollen 58,83 Koks liefern, bestehend aus 91,63 Proc. Kohlenstoff, 0,50 Proc. Wasser und 7,87 Proc. Asche. Die zur Erzeugung von 100 Kilogrm. Roheisen im schottischen Hochofen erforderliche Wärmemenge, wenn die Kohle verkokt, statt roh verwendet wird, schätzt Bell zu 417815 W.-E. Bei Verwendung von 427° warmem Wind und wenn auf 1 Th. Kohlenstoff zu CO_2 2,28 zu CO kommen, beträgt die Gesammtwärme für 1 Kilogrm. Kohlenstoff 4587 W.-E. Daraus ergeben sich 91,1 Kilogrm. Kohlenstoff für 100 Kilogrm. Roheisen und mit 3,5 Proc. Kohlenstoff im Roheisen 94,6 Kilogrm. Kohlenstoff, entsprechend 103,25 Kilogrm. Koks von 91,63 Proc. Kohlenstoffgehalt. Die thatsächlich verwendete Kohle enthielt

aber 113,2 Kilogrm. gebundenen Kohlenstoff, entsprechend 123,5 Kilogramm Koks, so dass die Verwendung der rohen Kohle einen Mehrbedarf von 18,6 Kilogrm. Kohlenstoff für 100 Kilogrm. Roheisen bedingt. Rechnet man dafür 20 Kilogrm. Cännelkohle, so haben diese einen Marktwerth von nur etwa 15 Pf., d. h. weniger als das vorherige Verkoken der Kohle kosten würde.

Bei der Verwendung von Kohle im Hochofen ist noch zu berücksichtigen, dass zur Gewinnung des Theeres und Ammoniaks etwa 13 mal soviel Gase der entsprechenden Behandlung unterworfen werden müssen, als wenn die Kohle vorher in Koksöfen entgast wird, dass die Gewinnung der Nebenprodukte daher im letzteren Falle leichter ist. Doch sollen die von Pease u. Comp. im Carves'schen Ofen (vgl. J. 1883. 1213) gewonnenen Mengen von Theer und Ammoniak für die Tonne Kohle nicht grösser sein als Baird u. Comp. beim Hochofenbetriebe erhalten, d. h. etwa 9 Kilogrm. Ammoniumsulfat, im Werthe von 2,3 Mark und für etwa 1,8 Mark Theer; neuerdings haben letztere sogar 13,6 Kilogrm. Sulfat und 102 Kilogrm. Theer erhalten.

Zu den sich diesen Mittheilungen anschliessenden Besprechungen bemerkt F. W. Lürmann[1]) man habe anfangs in England bei Anwendung der Gasfänge für Hochöfen, welche mit rohen Kohlen betrieben werden, dieselben Schwierigkeiten mit Theerverdickungen, also Verstopfungen der Gasleitungen durch asphaltartige Ausscheidungen aus dem Theer, gehabt, welche man jetzt auch wieder an manchen Stellen bei der Ableitung der Gase der Koksöfen zu den Kühl- und Waschräumen erlebt. Es liegt bei den Hochöfen so wenig wie bei den Koksöfen an den Oefen, an den Kohlen, an der Art der Einrichtungen für den Abzug, sondern an dem Mangel an Ueberlegung, mit welchem man die Stoffe, als Theer und Ammoniakwasser, welche aus den Gasen gewonnen werden sollen, sich schon oben auf den Hochöfen oder Koksöfen abscheiden lässt, d. h. da, wo die Bedingungen zur schadlosen und nützlichen Abscheidung noch nicht vorhanden sind. In den Abzugsröhren auf den Oefen bleiben die abgeschiedenen Theere immerfort der Einwirkung der darüber wegstreichenden heissen Gase ausgesetzt, werden zersetzt, verlieren dadurch an Werth und verstopfen, was viel schlimmer ist, die Leitungen durch asphaltartige Ausscheidungen, d. h. machen den Betrieb unmöglich. Seitdem man nach den Mittheilungen des R. Heath bei den Hochöfen die Leitungen übermässig weit macht und ausserdem z. B. ausmauert oder sonstwie so warm hält, dass der Niederschlag von Theer in den Röhren vermieden werden muss, sind natürlich auch alle Schwierigkeiten beseitigt.

Nach E. Williams werden im ganzen Clevelanddistrikt zu 1 Tonne Roheisen eher 1150 Kilogrm. Koks als 950 Kilogrm. gebraucht; den letzteren Verbrauch kennt Williams gar nicht. Er hat auch die Erfahrung gemacht, dass die Vergrösserung nur des Inhaltes der Hoch-

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 582.

öfen, ohne entsprechende Erhöhung desselben, keinerlei Ersparniss mit sich gebracht habe, sondern das Gegentheil. Wenn man dagegen den Inhalt der Hochöfen und die Höhe derselben vergrössere, dann könne man Brennmaterial erparen. Williams ist also auch der Ansicht, dass eine Vergrösserung des Inhaltes der Hochöfen auf andere Weise, als durch Erhöhung, nicht vortheilhaft, sondern in vielen Fällen nachtheilig sei. Nach ihm ist es vollständig überflüssig die Frage aufzuwerfen, welchen theoretischen Erfolg rohe Kohlen im Clevelanddistrikt haben würden, denn dort könnten solche, nach Lage der Dinge, nie verwandt werden, da Koks billiger als Stückkohlen seien. In Südwales dagegen könne man sogar gewöhnliche Kesselkohle, welche sehr gashaltig, mit Vortheil verwenden, wenn deren Preis niedrig genug sei. Die Hochöfen hätten allerdings damit keine grosse Produktion gegeben, weil sie nicht hoch genug gewesen wären und diese Höhe das Haupterforderniss für eine Ersparniss sei. — Diese Ansichten wurden unterstützt von denen des Fisher Smith, welcher meinte, eine weiche Kohle und ein kleiner Ofen würden schlechte, eine harte Kohle und ein hoher Ofen gute Resultate geben. Auch nach seiner Ansicht sei die Höhe der Hochöfen maassgebend für die zu benutzende Qualität der Kohle. — Sutherland hob hervor, dass die Theerabsätze in Rohrleitungen mit der Geschwindigkeit abnehmen, mit welcher die Gase durch dieselben streichen. — Der Vorsitzende B. Samuelson wies u. a. auf die nunmehr auch von den Eisenhüttenleuten Englands allgemein anerkannte Wichtigkeit der Gewinnung der Nebenprodukte, Theer und Ammoniak, bei der Entgasung der Kohlen in Koks- oder Hochöfen hin. — Bell hob dann nochmals hervor, dass man viele Gründe habe, Kohle anstatt Koks zu benutzen, z. B. gehe bei der Entgasung des letzteren in Koksöfen jedenfalls viel Wärme verloren. — Das ist richtig, wenn man die Koksöfen, wie in England, niemals auf den Hüttenwerken, sondern immer auf den Gruben stehen hat. Man ist dann nicht in der Lage, die Abhitze der Koksöfen zur Dampferzeugung zu benutzen, wie das in Deutschland geschieht [1]).

Die Verwerthung der Braunkohle für den Hochofenbetrieb kann nach F. Kupelwieser [2]) in der Weise erfolgen, dass man dieselben im rohen Zustande, oder verkokt verwendet, oder aber dass man sie vergast und diese Gase in den Hochofen führt. Der ausschliesslichen Verwendung von Braunkohlen im Hochofen stehen noch nicht beseitigte praktische Schwierigkeiten im Wege, so dass man sich darauf beschränkt, die rohe Kohle mit Koks gemischt zu verwenden. In dieser Weise werden seit einer Reihe von Jahren beim Hochofen in Zeltweg zwischen 20 und 40 Proc. Braunkohlen gegichtet. Erwähnenswerth ist ferner die Verwendung von Braunkohle bei der Roheisen-Erzeugung in Kalan. — Ueber die Verwendung der aus mineralischen

---

1) Lürmann macht ferner auf die irrthümliche Behauptung Bell's (J. 1882. 69) aufmerksam, man müsse von einem Magnesia haltigen Kalksteine mehr als Zuschlag verwenden wie von anderem.

2) Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 9.

Brennstoffen erzeugten Gase bei der Roheisengewinnung im Hochofen sind vor wenigen Jahren Versuche von F. Reiser u. A. durchgeführt worden, ohne dass jedoch bis jetzt ein für die Praxis nennbarer Erfolg erzielt wäre (vgl. J. 1882. 43).

Die ersten Versuche zur Verwendung verkokter Braunkohlen beschäftigten sich damit, die Braunkohlen und Lignite einer trockenen Destillation zu unterwerfen. Man versuchte durch eine sorgfältige Auswahl von Stückkohlen, welche beim Verkohlen dem Zerfallen weniger unterworfen waren als andere Kohlen, brauchbare Resultate zu erhalten. Derartige Versuche wurden in Fohnsdorf schon im Jahre 1839, in Voitsberg 1841, in Leoben 1851, in Wolfsegg vor dem Jahre 1860 und im grossen nordböhmischen Braunkohlenbecken im Jahre 1860 zu wiederholten Malen in Meilern und Stadeln selbst bis zu 60 Tonnen Fassungsraum ausgeführt. Die Erfolge waren im Allgemeinen nahezu dieselben. Unterwarf man diesen Versuchen Braunkohlen, so erhielt man 40 und mehr Procent von mehr oder weniger kleinen, meist scharfkantigen harten Stücken von annäherungsweise parallelepipedischer Gestalt, welche, wenn die verwendete Verkohlungstemperatur hoch genug war, auch deutlichen Metallglanz zeigen und festen Anthraciten ausserordentlich ähnlich sehen. Die Korngrösse der erhaltenen Stücke war stets eine verhältnissmässig kleine, wenn die verwendeten Kohlenstücke auch noch so gross waren. Erhielt man selbst einzelne faustgrosse Stücke, so waren dieselben doch stets zerklüftet, zerfielen sowohl beim Verführen, sowie vor der Form eines Feuers in noch kleinere Stücke. Bei der Verkokung von Ligniten erhält man allerdings nur 30 bis 46 Proc. an verkohlten Rückständen, bei richtiger Auswahl der der Verkokung unterworfenen Kohlenstücke aber doch eine Anzahl von grösseren Stücken, welche, wenn dieselben auch zerklüftet sind, doch mechanisch deshalb zusammenhalten, weil in Folge der in den Ligniten noch so häufig vorhandenen Holztextur das Zerfallen theilweise verhindert wird. Bei sogenannten knorrigen Kohlen erhält man daher in dieser Beziehung die besten Erfolge und selbst die sogenannte Brettelkohle gibt noch besser zusammenhängende Stücke als jene Lignite, bei welchen die Holztextur nicht mehr gut erkennbar ist. Aber auch diese grösseren Stücke von verkokten Ligniten vertragen keinen längeren Transport, weil dieselben zerfallen; sie werden in den Schachtöfen zerdrückt und vor der Form eines Feuers zerspringen dieselben sehr häufig ähnlich den Kohlen aus Lärchenholz. Nur in einzelnen wenigen Fällen zeigten sich an den Rändern kleinerer Stücke Spuren des Abschmelzens. Bei sorgfältiger Auswahl findet man sogar einzelne Stücke, welche, im Tiegel rasch erhitzt, vollkommen zusammenschmelzen.

Den Versuchen, Braunkohlen und Lignite in freien Haufen und Stadeln zu verkohlen, folgten solche in geschlossenen Räumen, d. h. in Kisten aus Blech und Gusseisen, sowie in gemauerten Oefen und zwar auf der gräflich Meran'schen Hütte in Krems im Jahre 1861 und 1862 von Endemann, in den J. 1863 bis 1866 von Th. Drasch, etwas

später von Polley in Köflach, sowie in der Eisenhütte in Donawitz. Jedoch alle diese Versuche hatten keinen Erfolg, welcher wesentlich besser als die früheren, aber ökonomisch unvortheilhafter war, weil die Beschaffung und Erhaltung der Oefen zu theuer wurde. Man bemühte sich daher im Allgemeinen dadurch eine grössere Ausbeute zu erzielen und das Zusammenbacken der Koks zu verbessern, dass man geschlossene Verkokungsräume verwendete und vielleicht eine etwas grössere Gasspannung erzielte. Da jedoch diese Versuche zu keinem Erfolge führten, so versuchte man einerseits durch Zusätze gleichsam die Zusammensetzung der Braunkohlen und Lignite dahin zu ergänzen, dass dieselben in der That die Eigenschaft zusammen zu backen erhielten, sowie man andererseits sich bemühte Bindemittel ausfindig zu machen, durch welche die verkohlten Stückchen von Braunkohlen und Ligniten in einer solchen Weise gebunden werden können, dass dieselben feste gekohlte Rückstände in grösseren Stücken geben, welche widerstandsfähig beim Verführen sind, beim Erhitzen vor dem Gebläse nicht zerspringen und endlich auch in Schachtöfen nicht zerdrückt und zerrieben werden. — Versuche der ersteren Art wurden im J. 1869 auf den Otto v. Mayr'schen Werken in Judenburg und später in Köflach von Danziger und Jax ausgeführt. Die Verkohlung wurde in stehenden Retorten, welche theils aus Blech, theils aus Gusseisen hergestellt und mit einer äusseren Heizung versehen waren, ausgeführt. Die Retorten konnten oben beschickt und unten seitlich entleert werden. Der Einsatz bestand in der Regel aus 1075 Kilogrm. Braunkohlen oder Ligniten. Etwa 6 bis 8 Stunden nach Beginn der Arbeit war die Spannung der Gase die grösste und wurde dieselbe gegen Ende der Heizdauer, welche in der Regel 24 bis 30 Stunden in Anspruch nahm, nahe Null. Im Verlaufe der Arbeit wurde mehrmals Steinkohlentheer zugefügt, um gleichsam die Zusammensetzung zu ergänzen, wodurch gleichzeitig eine momentane Steigerung in der Spannung der Gase erzielt wurde. Die Spannung der Gase erreichte bis 800 Millim. Quecksilbersäule und sank aber auch bis auf Null. Die Menge des Theerzusatzes schwankte bei einer Reihe von Versuchen zwischen 2 und 7 Procent des Kohleneinsatzes; die Kühlzeit betrug 12 bis 14 Stunden und erhielt man aus Köflacher Ligniten nahezu 25 Proc. sogen. Grosskoks, d. h. etwas grösserer Stücke und nahe 7 Proc. ganz kleiner Stücke, somit zusammen 32 Proc. Bei einzelnen Einsätzen stieg das Ausbringen sogar auf 38 Proc. Zwischen den in Meilern gewonnenen Kohlen und den Produkten, welche mit Hilfe dieses Processes erzeugt wurden, war nur der Unterschied zu erkennen, dass bei den letzteren das Bestreben des Zusammenhaftens einzelner Stückchen oft recht deutlich ausgeprägt war, da man Partien fand, in welchen theils die scharfen Kanten deutlich abgeschmolzen, theils einzelne Stückchen zusammengeklebt waren. Die Versuche ergaben jedoch keine ökonomisch vortheilhaften Erfolge, da die Eisenretorten zu schnell zu Grunde gingen und nur solche Anwendung finden konnten, da auf eine höhere Gasspannung ein

besonderes Gewicht gelegt wurde. Ausserdem waren die Anlage- und Erhaltungskosten sehr bedeutend, die Leistungsfähigkeit eine sehr geringe und die übrigen Betriebskosten sehr hohe. Im Jahre 1871 wurden bei der Wolfsegg-Traunthaler Kohlengewerkschaft auch ähnliche Versuche durchgeführt, welche jedoch als eine nicht ganz glückliche Nachbildung der eben angeführten Versuche betrachtet werden können. — Die nächste Reihe von Versuchen wurde in Vordernberg bei den damals der Köflach-Vordernberger Montan-Gesellschaft gehörigen Hochöfen in den Jahren 1875 bis 1881 in Barff'schen Verkohlungsöfen mit Köflacher Ligniten durchgeführt. Wenn man auch anfänglich auf eine höhere Spannung der Gase rechnete, so erkannte man bald, dass dieselbe durch den zugeführten Dampf nicht erzielt wurde und dass die Erfolge etwa dieselben waren, wie bei der Verkohlung in Meilern; man erhielt eben verkokte Lignite (vgl. J. 1881. 16; 1882. *43).

Günstiger gestalteten sich die Ergebnisse jener Versuche, welche sich damit beschäftigten, beim Verkohlen von Kohlenstückchen geringer Korngrösse durch Zusatz eines Bindemittels diese in einer solchen Weise zu verkitten, dass die erhaltenen Koks fest, tragfähig, widerstandsfähig sind und beim Erhitzen nicht zerfallen. W. Reuss und A. Hofmann haben nun sowohl aus der Abfalllösche von Fohnsdorf, wie aus der Kleinkohle von Köflach, welche bis jetzt auf Halden gestürzt wurde, brauchbaren Koks erzeugt. Die verwendeten Kohlen hatten folgende Zusammensetzung:

Feingries von Fohnsdorf	Rohe Kohle von der Grube geliefert	Gewaschene Kohle	Gewaschene Kohle bei 100° getrocknet
Kohlenstoff	36,47	41,71	57,05
Theer und Gase	24,48	28,03	38,09
Wasser, hygroskopisch	26,72	26,71	—
Asche	12,33	3,55	4,86
	100,00	100,00	100,00
Kohlenlösche von Fohnsdorf			
Kohlenstoff	35,50	40,42	54,12
Theer und Gase	27,54	28,82	38,98
Wasser, hygroskopisch	25,82	25,82	—
Asche	11,14	5,11	6,90
	100,00	100,17	100,00
Grobgries von Köflach			
Kohlenstoff	38,15	40,82	57,50
Theer und Gase	24,29	25,30	35,79
Wasser, hygroskopisch	28,20	29,35	—
Asche	9,36	4,70	6,71
	100,00	100,17	100,00

Da die rohen Kohlen einen zu hohen Aschengehalt hatten, so wurden dieselben einer einfachen Siebsetzarbeit unterworfen. Aus den aufbereiteten Kohlen wurden Koks mit 9 bis 13 Proc. Asche erhalten. Die Verkokung wurde bei den in Sillweg durchgeführten Versuchen in einem 1,48 Meter hohen, 0,35 bis 0,4 Meter breiten und 6 Meter langen Koks-

ofen ausgeführt, welcher einen Einsatz von 2100 Kilogrm. aufnahm. Dem neu beschickten Ofen musste jedesmal von aussen wieder eine genügende Wärmemenge zugeführt werden, um die durch noch unvollkommene Einrichtungen veranlassten Wärmeverluste zu ersetzen. Bei besserer Einrichtung des Ofens wird sich dieses jedoch vermeiden lassen. Das Koksausbringen erreichte im Durchschnitte 56 Proc. Grobkoks und für jede Ladung 30 bis 40 Kilogrm. Koksklein. Die Art des verwendeten Bindemittels wird noch geheim gehalten.

W. Schmidhammer[1]) bespricht den Bull'schen Process zur Gewinnung von Wassergas. Verfasser geht von der Annahme aus, dass 1 Kilogrm. 1,53 Kubikm. Wassergas liefert, welches aus gleichen Raumtheilen Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Verbrennt vor den Formen nur Wasserstoff, so dass über den Formen nur Kohlenoxyd, Wasserdampf[2]) und Stickstoff vorhanden wäre, so berechnet er für 100 Kilogrm. Eisen einen Gasverbrauch von 87,12 Kilogrm., zu deren Erzeugung 57,15 Kilogrm. Kohle erforderlich wäre. Wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff sich an der Reduction und an der Verbrennung vor den Formen gleichmässig betheiligen und das Volumverhältniss $CO_2 : CO = 0,63$ in den Gichtgasen ist, so würde sich für 100 Kilogrm. Eisen folgende Berechnung ergeben:

Zur Reduction der gerösteten Erze sind 40,4 Kilogrm. Gase nothwendig. Dadurch würden 37,7 Kilogrm. Kohlenoxyd und 2,7 Kilogrm. Wasserstoff in 59,2 Kilogrm. Kohlensäure und 24 Kilogrm. Wasserdampf übergeführt werden. Durch die Reduction von 100 Kilogrm. Eisen aus ihrer Verbindung mit 42,85 Kilogrm. Sauerstoff werden: $42,85 \times 3983 = 170\,671$ W.-E. verbraucht.

40,4 Kilogrm. Gase geben dagegen 40,4 × 5680 =	229 472 W.-E.
Davon sind 10 Proc. für Verluste abzurechnen =	22 947
Es sind daher verfügbar =	206 525 W.-E.

Der Reductionsprocess ergibt somit einen Ueberschuss von 206 525 — 170 671 = 35 854 W.-E. Um das Eisen und die gebildete Schlacke auf die Schmelztemperatur zu bringen und zu schmelzen sind

Für 100 Kilogrm. Eisen	30 000 W.-E.
„ 30 Schlacke	13 500
zusammen	43 500 W.-E.
und, um die geschmolzenen Massen dünnflüssig zu erhalten und für andere Verluste, noch dazu	46 500 W.-E.
zusammen	90 000 W.-E.

durch Verbrennung von 90 000 : 5680 = 15,8 Kilogrm. Gas vor den Formen mit heissem Wind von 800° zu erzeugen. In den 15,8 Kilogrm. Gas sind 14,7 Kilogrm. CO und 1,04 Kilogrm. Wasserstoff enthalten. Die Verbrennungsprodukte enthalten $(14,7 \times 44) : 28 = 23,1$ Kilogrm.

1) Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 111.

2) Dies ist wohl nicht möglich, da der Wasserdampf durch das flüssige Eisen wieder zersetzt wird. F.

CO_2 9 × 1,04 = 9,39 Kilogrm. H_2O und da der im Wind enthaltene Sauerstoff = 16,69 Kilogrm. beträgt = (16,69 × 77) ; 23 = 55,8 Kilogrm. Stickstoff. Die Windmenge ist daher = 72,49 Kilogrm.

Die in den Gichtgasen enthaltene CO_2 beträgt:

vor den Formen erzeugt	23,1 Kilogrm.
bei der Reduction erhalten . . .	59,2
zusammen	82,3 Kilogrm.

Die Gichtgase sollen ebenso viel CO enthalten. Es muss daher ein Ueberschuss von (82,3 × 100) : 93,3 = 88,7 Kilogrm. Gasen dem Ofen zugeführt werden. Die ganze verwendete Gasmenge beträgt somit 15,8 + 40,4 + 88,1 = 154,3 Kilogrm. Gase, zu deren Erzeugung (1,64 × 154,3) : 2,5 = 101 Kilogrm. Kohle erforderlich sind. Die Wärme der abziehenden Gichtgase wurde nicht gerechnet, da sowohl der bei der Reduction austretende Wärmeüberschuss als auch die von dem Gasüberschusse mitgebrachte Wärme der Einfachheit halber nicht berücksichtigt wurden. — Wie weit diese theoretischen Berechnungen dem wirklich erforderlichen Brennstoffaufwand entsprechen, müssen entsprechende Beobachtungen und Versuche zeigen. Der Hochofenprocess selbst wird dadurch erschwert werden, dass die Erzsäule, da sie nicht durch die Koksstücken aufgelockert wird, den Durchgang der Gase sehr erschweren wird, um so mehr, als sich die Zone bilden wird, in welcher das reducirte Eisen, besonders aber die Schlacke, noch nicht geschmolzen, aber doch schon weich sind. Dadurch kann sich eine Schicht bilden, welche die Gase nicht durchlässt. Die vollkommen cylindrische Form des Ofenschachtes muss den Nachtheil haben, dass die Erzsäule mit dem ganzen Gewichte auf den geschmolzenen und weichen Massen lastet. Die Anwendung einer ausgiebigen Rast kann dagegen wieder unangenehme Brückenbildungen zur Folge haben. Bei Verwendung von Stückerzen ist die Durchführung des Processes noch eher denkbar, da ja der Betrieb der Gasröstöfen zeigt, dass Gase und Luft auch ohne Pressung durchzudringen vermögen. Kleinerze und mulmige Beschickungen dürften jedoch von der Verwendung bei diesem Processe ausgeschlossen sein. (Vgl. J. 1883. 85.)

C. G. Dahlerus[1]) hatte Gelegenheit den Hochofenbetrieb in Denain, Frankreich, zu untersuchen. Der Hochofen hatte folgende Grössenverhältnisse:

Höhe über der Sohle bis zu den Gichtplatten . .	16,50 Meter
„ „ „ „ „ zum Kohlensack . . .	6,60
Durchmesser der Gichtöffnung	3,20
„ im Kohlensack	5,15
„ auf der Sohle	1,75
Fassungsraum	210 Kubikm.

Die Gichtöffnung mit Trichter und Conus geschlossen.

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. 425.

Anzahl der Formen	5
Durchmesser der Düsen	90 Millim.
Windpressung (Quecksilber)	180 „
Windtemperatur	670°
In 24 Stunden verbrauchter Koks	35100 Kilogr.
In 24 Stunden erzeugtes Bessemerroheisen	30000 „
Procentbetrag des Roheisens von Erz u. Kalkstein	43,28 Proc.

Die Beschickung auf 1000 Kilogrm. Roheisen

bestand aus:		enthielt:					
		Fe in Form von Fe_2O_3		Mn in Form von Mn_3O_4		Kohlensäure	
		Proc.	auf 1 Tonne erzeugtes Roheisen	Proc.	auf 1 Tonne erzeugtes Roheisen	Proc.	auf 1 Tonne erzeugtes Roheisen
	Kilogrm.		Kilogrm.		Kilogrm.		Kilogrm.
Vena	525	55,42	291	0,98	5,14	—	—
Campanil	473	54,90	259	1,05	4,97	2,8	13,24
Rubio	263	51,92	136	0,59	1,81	0,6	1,58
Bône	271	59,92	162	1,17	3,39	1,8	4,88
Carbonera	70	40,59	28	6,43	4,23	5,0	3,50
Escombera	52	29,16	15	16,27	8,46	4,6	2,39
Bessemerschlacken	52	8,61	4	24,19	12,58	—	—
Schweissofenschlacken	44	51,98	23	0,59	0,26	—	—
Summe Erz und halt. Schlacken	1750						
Kalkstein	560	0,29	2	0,04	0,24	41,0	229,60
Summe	2310	—	920	—	28,24	—	255,19

Das zur Erzeugung von 1000 Kilogrm. Roheisen verwendete Brennmaterial

bestand aus:		enthielt:					
		Kohlenstoff		Asche		Wasser	
		Proc.	Kilogrm.	Proc.	Kilogrm.	Proc.	Kilogrm.
	Kilogrm.						
Koks	1148	86,2	990	8	92	5,8	66
Steinkohlen	21	70	15	10	2	20	4
Summe	1169	—	1005	—	94	—	70

Das dargestellte Roheisen enthielt:

Eisen	92,0 Proc.
Mangan	2,8
Kohlenstoff	3,0
Silicium	2,2
	100,0



Die abziehenden Gase bestanden im Durchschnitt aus:

Kohlensäure	10,0
Kohlenoxyd	27,7
Methan	1,5
Wasserstoff	0,9
Stickstoff	59,9
	100,0

F. W. Lürmann[1]) bespricht die Anlage englischer und deutscher Hochöfen, namentlich die Vorrichtungen möglichst an Menschenarbeit zu ersparen.

Dürre[2]) macht Bemerkungen über die heutige Hochofenindustrie Deutschlands. Die Statistik des preussischen Hochofenbetriebes auf Roheisen allein ergibt

		1871		Tonnen	1882		Tonnen
Kokshochöfen	in Betrieb	216	mit	953 346,35	170	mit	2 409 666,89
Desgl.	kalt	65			36		
Holzkohlenhochöfen	in Betrieb	49	mit	42 265,00	24	mit	15 507,02
Desgl.	kalt	33			5		
Oefen mit gemischtem Brennstoff	in Betrieb	19	mit	20 001,85	2	mit	3 132,85
Desgl.	kalt	2			2		

Dürre hebt hervor, dass die Wärmeberechnungen sich zwar nicht auf den laufenden Betrieb beziehen können, dass sie aber zweifellos sehr werthvoll für die Beurtheilung des Hochofenbetriebes seien, wenn erst mehrere ausgesuchte Beispiele vorliegen (vgl. J. 1883. 69). Es werden folgende Wärmeposten erfordert:

1) Reductionswärme des Fe_2O_3 = 1887 W.-E. für Fe
   " " Mn_2O_3 = 1887 " " Mn
   " der P_2O_5 = 5747 " " P
   " " SiO_2 = 7830 " " Si.
2) Zersetzung des Kalk-Magnesiacarbonats = 373,5 W.-E. für Ca . $MgCO_3$,
3) Zersetzung des Wassers (Wind) 29 161 W.-E. für H, wovon abzuziehen sei die Wärmeproduktion durch CO-Bildung, so dass ein Rest von 14 323 W.-E. als aufzuwenden bleibe und für 1 H oder 9 Wasser anzurechnen sei,
4) Schmelzung des Roheisens 300 W.-E.,
5) Schmelzung der Schlacken 500 W.-E.,
6) Verdampfungswärme des Wassers, die sich nach der Formel W = 606,5 + 0,305 Tonnen berechne.

Es berechnen sich nun:

	für Providence (Puddeleisen)	für Hörde (Bessemereisen)
An Wärme wird producirt:		
W.-E. CO + CO_2-Produktion	3 978 343	4 051 148
Windwärme (180°) bez. (550)	232 560	800 569
	4 210 903	4 851 717

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1883 S. *780.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 160.

	für Providence (Puddeleisen)	für Hörde (Bessemereisen)
An Wärme wird verausgabt:		
Reduction	1 934 115	2 013 755
Schmelzung des Eisens	265 000	300 000
„ der Schlacke	545 850	309 905
Carbonate	238 667	205 245
H_2O-Verdampfung	349 951	166 606
H_2O-Zersetzung	105 104	116 641
Gaswärme	339 192	486 809
Verluste	435 024	1 252 753
Es betrug der Brennstoffverbrauch		
Kilogrm. Koks	1191	1400 Kilogrm.
W.-E. dems. entspr. Wärmeentwicklung	3527	3465 W.-E.
CO_2 : CO	0,853	0,447

G. Klüpfel[1]) gibt eine Vergleichung der Betriebsresultate deutscher und englischer Hochofen bei Erzeugung von grauem Roheisen. Als Muster des englischen Betriebes wählt er den Cleveländer Hochofen, welchen Bell (vgl. J. 1870. 22) untersuchte, als deutschen einen Harzer (Blankenburg) Ofen von 16 Meter Höhe und 5 Meter Kohlensackweite. Für beide ergeben sich folgende Betriebsverhältnisse:

		Cleveland	Harz
Inhalt des Ofens	Kubikm.	.330	160
Tägliche Produktion	Tonnen	38,6	34,5
Koksverbrauch für 1 Tonne Roheisen	Kilogrm.	1125	1620
Wassergehalt des Koks	Proc.	2,5	5
Aschengehalt des Koks	Proc.	7	9
Eisengehalt des Möllers	Proc.	32,2	23,7
Wassergehalt des Möllers	Proc.	2,5	5
Kohlensäuregehalt des Möllers f. 1 T. Eisen	Kilogr.	306	770
Kalkgehalt der Schlacke (einschl. Magnesia)	Proc.	40	50
Temperatur des Windes		485°	400°
Temperatur der Gichtgase		332°	240°
Verhältniss von CO_2 : CO der Gichtgase		0,686	0,480
Eisengehalt des Roheisens (einschl. Mangan)	Proc.	93,2	94
Siliciumgehalt des Roheisens	Proc.	1,5	1,5
Phosphorgehalt	Proc.	1,5	0,7
Kohlenstoffgehalt	Proc.	3,8	3,8

Der nächsten Tabelle (S. 69) liegt folgende Anschauung von der Theorie des Hochofens zu Grunde, wenn wir die im Hochofen vor sich gehenden Reactionen von unten nach oben verfolgen. Der durch die Formen eintretende Wind verbrennt die daselbst einrückenden Koksstücke ausschliesslich zu Kohlenoxyd. Durch die hierbei entwickelte Wärme wird das Eisen und die Schlacke geschmolzen, ausserdem wird der im Winde enthaltene Wasserdampf durch die glühenden Koksstücke in Kohlenoxyd und Wasserstoff zersetzt. Der aufsteigende Gasstrom, welcher zunächst nur aus Stickstoff und Kohlenoxyd nebst sehr wenig Wasser-

1) Stahl und Eisen 1883 S. 645.

	Wärmeverbrauch für 1 Kilogrm. Giesserei-Roheisen Nr. III in W.-E.	Cleveland	Harz
13	Aeussere Abkühlung	+352	+102
12	Wärme der Gichtgase	+542	+542
11	Verdampfungswärme der Feuchtigkeit der Beschickung	+107	+199
10	Wärmeverbrauch für Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd	+538	+1026
9	Kohlung des Eisens	—119	—119
8	Reduction des Eisens durch Kohlenoxyd	—20	—20
7	Reduction des Phosphors und Siliciums	+210	+154
6	Zersetzung der Feuchtigkeit des Windes	+100	+135
5	Austreibung der Kohlensäure des Kalkes der Beschickung	+260	+654
4	Wärme der flüssigen Schlacke	+811	+1089
3	Wärme des flüssigen Roheisens	+330	+330
	Gesammter Wärmeverbrauch des Hochofens . . .	3111	4092
2	Hiervon liefert der warme Wind	589	647
1	Bleiben durch Verbrennung von C zu CO zu liefern .	2522	3445
	Entspricht einem Kohlenstoffverbrauch von . . .	1,020	1,393
	oder einem Koksverbrauch von	1,125	1,620

stoff besteht, reducirt dann die in dem Eisenstein enthaltene Phosphossäure, einen Theil der Kieselsäure, und den letzten weiter oben nicht reducirten Theil des Eisenoxyds. Die hierbei gebildete Kohlensäure nimmt jedoch sofort zunächst den in den Erzstücken weiter oben abgelagerten Kohlenstaub (soweit derselbe nicht in dem flüssigen Eisen gelöst wird) auf und nächstdem, so lange es die Temperatur erlaubt, aus den umgebenden Koksstücken so viel Kohlenstoff, dass das Endresultat der Reaction wiederum ausschliesslich Kohlenoxyd ist. Auf dem Weg weiter aufwärts treibt die Wärme des Gasstroms die Kohlensäure der Beschickung aus, welche sich zum grösseren Theil ebenfalls durch die umgebenden Koksstücke zu Kohlenoxyd reducirt. Der kleinere Theil dieser Kohlensäure, sowie der grössere Theil der durch Reduction des Eisenoxyds mittels Kohlenoxyd (welche Reaction sich bis in die Nähe der Gicht fortsetzt) entstandenen Kohlensäure bleibt jedoch unverändert und entweicht in den Gichtgasen. Derjenige Theil des vor den Formen erzeugten Kohlenoxyds, welcher nicht durch das Eisenoxyd in Kohlensäure verwandelt worden ist, sowie derjenige Theil, welcher nach dieser Verwandlung durch die umgebenden Koksstücke von neuem zu Kohlenoxyd reducirt worden ist, steigt nun unzersetzt nach oben, bis er in einen Ofentheil kommt, wo die Temperatur zwischen 300 und 400° steht und wo der Eisenstein theilweise zu Oxydul reducirt ist. Hier, wo ausserdem die Reduction des Eisenoxyds mittels Kohlenoxyd weiter vor sich geht, zerfällt ein kleiner Theil des Kohlenoxyds zu Kohlensäure und amorphem Kohlenstoff, der sich in Staubform im Innern der halbreducirten Eisensteinstücke absetzt, und welcher das Material für die Kohlung des Eisens bildet. Das von dieser Reaction nicht berührte

Kohlenoxyd entweicht als solches in den Gichtgasen, die aus dieser Reaction stammende Kohlensäure vermehrt dagegen die aus den vorhergenannten Quellen stammende Menge, und ist zusammen mit letzterer in den Gichtgasen nachweisbar. Im obersten Theile des Hochofens geschieht nur noch die Vergasung des in der Beschickung enthaltenen Wassers.

Aller im Brennstoff gelieferter Kohlenstoff verbrennt also zunächst zu Kohlenoxyd und liefert für 1 Kilogrm. 2473 W.-E. Der Koksverbrauch für 1 Kilogr. Roheisen liefert uns also direkt die Anzahl der Wärme-Einheiten in der Ziffer 1 vorstehender Tabelle, welche zusammen mit der in Ziffer 2 angegebenen Wärmemenge des warmen Windes die Summe ausmacht, welche den 11 Verbrauchskosten Ziffer 3 bis 13 der Tabelle, gleichkommen muss.

1. Die durch Verbrennung des gesammten Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd entstandene Wärmemenge berechnet sich für beide Beispiele wie folgt:

	Cleveland	Harz
Koksverbrauch für 1 Kilogrm. Roheisen .	1,125	1,620 Kilogrm.
hiervon Wasser und Asche	0,105	0,227 „
also Kohlenstoff-Verbrauch	1,020	1,393 „
also Wärme-Erzeugung	2522	3445 W.-E.

2. In den Gichtgasen muss enthalten sein für 1 Kilogrm. Roheisen:

	Cleveland	Harz
Kohlenstoff aus Koks weniger Kohlenstoff des Eisens	0,982	1,355
Kohlenstoff aus Kohlensäure der Beschickung . .	0,082	0,210
	1,064	1,565
das Verhältniss CO_2 : CO ist laut Analyse	0,686	0,480
also der Gehalt der Gichtgase an CO_2 =	1,184	1,346
„ „ „ CO =	1,729	2,795
„ „ „ $CO + CO_2$ =	2,913	4,141
hiervon ab C =	1,064	1,565
also O =	1,849	2,576
O aus Fe_2O_3, SiO_2, P_2O_5, H_2O =	0,463	0,466
O aus der CO_2 der Beschickung =	0,224	0,560
also O aus der Luft	1,162	1,550
hierzu gehört N aus der Luft	3,849	5,135
„ „ H_2O „ „ „	0,032	0,042
also Gewicht des Windes	5,043	6,727
also Wärmemenge bei 1° trockenem Wind (0,2377	W.-E.	W.-E.
spec. Wärme)	1,199	1,599
und Wärme der Feuchtigkeit (0,475 spec. Wärme)	0,015	0.020
der Wind enthält bei 1°	1,214	1,619
also bei 485° bez. 400°	589	647

4. Die Wärmemenge der flüssigen Schlacke beträgt nach Vathaire und nach Bell für dieselbe Eisenqualität für 1 Kilogrm. 550 W.-E. Die Schlackenmenge für 1 Kilogrm. Roheisen berechnet sich wie folgt:

	Cleveland	Harz
Verbrauch an Möller für 1 Kilogrm. Roheisen .	3,217	4,239
hierzu Koksasche .	0,079	0,146
	3,296	4,385
hiervon ab O des Fe_2O_3, der SiO_2 und P_2O_5 . . .	0,435	0,429
ferner ab O der Kohlensäure .	0,306	0,770
„ „ Wasser des Möllers .	0,080	0,205
„ „ Roheisen	1,000	1,000
bleibt die Schlacke	1,475	1,981

welch berechnete Menge im Harzer Falle auch mit direkt ermittelten Gewichten übereinstimmte.

Somit berechnet sich die Wärmemenge der Schlacke, welche dieselbe dem Hochofen entzieht, auf 811 beziehungsweise 1089 W.-E.

5. Die zur Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalk des Möllers nöthige Wärmemenge beträgt nach Favre und Silbermann 373,5 W.-E. auf 1000 Kilogrm. Kalkspath.

	Cleveland	Harz
Es beträgt aber die CO_2 des Möllers für 1000 Kilogrm. Roheisen	306	770 Kilogrm.
also der kohlensaure Kalk	695	1750 „
also die Zersetzungswärme für 1 Kilogrm. Roheisen .	260	654 W.-E.

6. Die Feuchtigkeit der Luft ist bei beiden Hochöfen bei einer äusseren Temperatur von 12° im Mittel zu 8 Grm. für 1 Kubikm. Luft angenommen. Dies gibt für 1000 Kilogrm. Eisen:

Cleveland	Harz
5042.8 : 1300 = 31 H_2O;	6727.8 : 1300 = 42 H_2O.

Die Zersetzung des Wasserdampfs erfordert: für 1 Kilogrm.[1]) Wasserstoff 29003 W.-E. oder 3222 W.-E. für 1 Kilogrm. Wasserdampf, also der Wärmeverlust für 1 Kilogrm. Roheisen Cleveland 100 und Harz 135.

7. Die Verbrennungswärme von Silicium wird zu 7830 W.-E. angegeben, welche also bei der Reduction gebunden würden. Dagegen wird bei der Verbindung von Silicium mit Eisen eine bestimmte nicht bekannte Wärmemenge frei. Ganz ähnliche Zahlen gelten wahrscheinlich für Phosphor. Der Fehler wird daher nicht gross sein, wenn man nach Gruner's und Bell's Vorgang für diese beiden Elemente die Zahl 7000 zu Grunde legt. Die Reduction der Kieselsäure und Phosphorsäure ist nun nicht direkt nach der Formel $SiO_2 + 2\,C = Si + 2\,CO$ zu denken, sondern nach der Formel $SiO_2 + 2\,CO = Si + 2CO_2$; letztere Reaction geht aber in einer Temperatur vor sich, welche sofort die Reaction $CO_2 + C = 2\,CO$ veranlasst. Der Wärmeverbrauch ist daher genau derselbe wie bei der direkten Reduction durch festen Kohlenstoff. Wir erhalten somit für 1 Kilogrm. Roheisen: (30 . 7000) : 1000 = 210 und (22 . 7000) : 1000 = 154 W.-E.

8. Es gibt folgende theoretische Möglichkeiten der Art und Weise, wie die Reduction des Eisens aus Eisenoxyd vor sich gehen kann:

---

1) Im Originale steht fälschlich 1000 Kilogrm. F.

1. $3\,CO + Fe_2O_3 = 3\,CO_2 + 2\,Fe$
2. $3\,C + 2\,Fe_2O_3 = 3\,CO_2 + 4\,Fe$
3. $3\,C + Fe_2O_3 = 3\,CO + 2\,Fe$

Diesem Unterschied hat Schinz in seinen „Dokumenten über den Hochofen" einen grundlegenden Werth für seine Hochofentheorie beigelegt, während Bell die Möglichkeit des Vorgangs im Hochofen nach einer andern Formel als der unter (1) genannten gar nicht berührt. Klüpfel glaubt nun, dass Bell sich hier vollkommen im Recht befindet, indem es ihm undenkbar erscheint, dass an irgend einer Stelle des Hochofens der Eisenstein durch direkte Berührung mit Koksstücken reducirt wird. Die direkte Reduction im Sinne von Schinz kommt daher gar nicht vor. Dagegen gibt es folgenden Fall, in welchem allerdings eine Reduction durch Kohlenstoff stattfinden mag. Wie aus den Untersuchungen von Tunner, Bell und Gruner hervorgeht, lagert sich im oberen Theil des Hochofens, sobald die Reduction der Erze durch Kohlenoxyd bis auf einen gewissen Grad vorgeschritten ist, in den Erzstücken feinzertheilter Kohlenstaub ab, welcher nach der Formel $2\,CO = C + CO_2$ unter Wärmeentwicklung entstanden ist. Dieser Kohlenstaub ist zugleich die Quelle des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs; es ist aber höchst wahrscheinlich, dass derselbe sich in grösserem Maasse bildet, als zur Kohlung des Eisens erforderlich ist, und dieser Ueberfluss wird seiner feinen Zertheilung wegen allerdings zur direkten Reduction der Erze verwendet werden. Es gibt nun freilich kein Mittel, den Umfang der auf solche Weise stattfindenden direkten Reduction zu bestimmen; es hat derselbe aber gar keine Bedeutung für den Wärmehaushalt des Hochofens. Denn nennen wir E die zur Verbrennung von Fe zu Fe_2O_3 nöthige Wärmemenge, so erfordert die Reaction $3\,C + Fe_2O_3 = 3\,CO + 2\,Fe = 2\,E - 3 \,.\, 2473$ W.-E. und die Reaction $3\,CO + Fe_2O_3 = 3\,CO_2 + 2\,Fe$ erfordert $2\,E - 3 \,.\, 5607$ W.-E., also erstere mehr $3 \,.\, 3134$ W.-E.

Dagegen ist die erstere Reaction nur möglich gewesen, wenn im oberen Theile des Hochofens die Reaction $2\,CO = C + CO_2$ vorangegangen und dadurch ein Wärmegewinn von 3 (5607 — 2473) entstanden ist. Mit anderen Worten: es hebt sich der Wärmegewinn, der im oberen Theile des Hochofens durch Ablagerung von Kohlenstoff entsteht, vollkommen auf gegen den Wärmeverlust, welcher durch die direkte Reduction mehr entsteht gegenüber der gewöhnlichen durch Kohlenoxyd. Wir können daher bei Berechnung des Gesammtwärmebedarfs des Hochofens diese Reaction vollständig ausser Acht lassen und annehmen, dass sämmtliches Eisenoxyd durch Kohlenoxyd nach der Formel $3\,CO + Fe_2O_3 = 3\,CO_2 + 2\,Fe$ reducirt wird.

Für je 56 Th. Eisen, welche reducirt werden, verbrennen 3×6 in Kohlenoxyd enthaltene Theile Kohlenstoff zu Kohlensäure. Auf je 1 Kilogrm. Eisen kommt also eine Wärmeentwicklung von $(3 \,.\, 6 \,.\, 5607) : 56 = 1802$ W.-E. Wenn wir nun die Bestimmung von Andrews annehmen, wonach 1 Kilogrm. Eisen zu Oxydoxydul verbrennt 1582 W.-E.

entwickelt, so erhalten wir für die oben mit E bezeichnete Zahl 1780. Der Wärmegewinn übersteigt also den Wärmeverlust um 22 W.-E., was für 1 Kilogrm. Roheisen 20 W.-E. ausmacht. Wir haben uns jedoch bei dieser Bestimmung daran zu erinnern, dass die Andrews'sche Zahl für E nicht unbestritten ist, sondern nach Favre u. Silbermann über 200 W.-E. mehr ergibt, dass es also wohl möglich ist, dass in obiger Wärmetafel an Stelle der —20 eine positive Zahl stehen sollte. Der hierdurch gemachte Fehler beeinflusst die Zahl 13 der Wärmetafel, welche somit möglicherweise um etwa 200 W.-E. grösser erscheint als in Wirklichkeit. Die Richtigkeit der übrigen 11 Posten der Rechnung wird jedoch hierdurch nicht beeinflusst.

9. Da die Kohlung des Eisenschwamms nicht durch direkte Berührung mit Koksstücken geschehen kann, so kann sie nur durch Vermittlung des Kohlenoxyds stattfinden. Da nun durch Versuche nachgewiesen ist, dass bei Gegenwart von Kohlensäure und Kohlenoxyd und von Eisenoxydul bei einer Temperatur von 300 bis 400° eine Ablagerung von Kohlenstaub im Innern der porösen Erzstücke stattfindet, welche nach den Formeln $3\,FeO + CO = Fe_3O_4 + C$ und $Fe_2O_3 + CO = 2\,FeO + CO_2$, also im Schlussresultat stets $2\,CO = C + CO_2$ erklärt werden kann, so ist die Ablagerung eines jeden Gewichtstheils Kohlenstoff von einer Wärmeentwickelung begleitet, die der Verbrennung desselben Gewichtstheils Kohlenstoff aus Kohlenoxyd zu Kohlensäure entspricht. Dagegen findet zugleich ein Wärmeverbrauch statt, welcher der Verbrennung desselben Gewichtstheils Kohlenstoff zu Kohlenoxyd entspricht. Der Erfolg des ganzen Vorgangs ist also für 1 Kilogrm. abgelagerten Kohlenstaub (8080 — 2473) — 2473 = 3134 W.-E. Gewinn.

10. Aus der Bestimmung der Menge der thatsächlich reducirten Kohlensäure ergibt sich, ob der Hochofen verschwenderisch oder sparsam arbeitet, ob Verbesserungen des Betriebs möglich sind oder nicht. Die Berechnung des Postens 10 der Wärmetafel ist nicht von der Richtigkeit der übrigen Posten abhängig, sondern nur von der Genauigkeit der Gasanalyse, des Koksverbrauchs und des Kohlensäuregehalts der Beschickung. Diese 3 Grundlagen ergeben für die beiden Hochöfen folgende Zahlen:

	Cleveland	Harz
Der Koksverbrauch für 1 Kilogrm. Roheisen beträgt	1,125	1,620
Der in den Koks enthaltene Kohlenstoff	1,020	1,393
Zur Kohlung des Eisens wurde verwendet	0,038	0,038
Aus dem Brennmaterial stammend ist also in den Gichtgasen enthalten	0,982	1,355
Aus der Kohlensäure des Möllers stammend ist in den Gichtgasen enthalten	0,082	0,210
also im ganzen in den Gichtgasen enthalten . . .	1,064	1,565
das Verhältniss von $CO_2 : CO$ ist laut Analyse . .	0,686	0,480
also der Gehalt der Gichtgase an CO_2	1,184	1,346

Falls nun nichts von der Kohlensäure des Kalks reducirt worden wäre, falls ferner sämmtliches Eisenoxyd durch Verbrennung von CO zu CO_2 reducirt und nichts von der hierbei entstandenen Kohlensäure

rückreducirt worden wäre, müsste in den Gichtgasen enthalten sein für 1 Kilogrm. Roheisen:

	Cleveland	Harz
Kohlensäure aus Eisenreduction	1,092	1,108
„ „ Eisenkohlung	0,139	0,139
„ „ Kalkstein	0,306	0,770
Kohlensäure aus sämmtlichen Quellen mit Ausnahme derjenigen aus SiO_2 und P_2O_5, bei welchen eine Reductionstemperatur vorausgesetzt ist, welche die Bildung von CO_2 unmöglich macht	1,537	2,017
Wie oben gezeigt, ist aber in den Gichtgasen nur vorhanden	1,184	1,346
Es fehlen also und sind folglich durch Reduction zu CO entfernt worden	0,353	0,671
entsprechend einer Kohlenstoffmenge von . .	0,096	0,183 Kilogrm.
entsprechend einem Wärmeverlust	538	1026 W.-E.

Die letztere Zahl berechnet sich aus dem Kohlenstoffgehalt C $\times$ (8080 — 2473), da nach der Formel $CO_2 + C = 2\,CO$ für jeden Gewichtstheil Kohlenstoff in der reducirten Kohlensäure die Verbrennungswärme von Kohlenoxyd gebunden wird. Der bei dieser Reaction stattfindende Wärmegewinn durch Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd ist hierbei nicht abzuziehen, da bereits beim Posten (1) der Wärmetafel sämmtlicher überhaupt verbrannter Kohlenstoff in Rechnung gezogen ist.

Beim Harzer Ofen ist also die Gesammtmenge der reducirten Kohlensäure (0,671 Kilogrm.) kleiner als die Kohlensäure des Kalkes allein (0,770 Kilogrm.), so dass also die Bell'sche Voraussetzung, sämmtliche Kohlensäure des Kalkes werde zu Kohlenoxyd reducirt, unmöglich ist.

11. Der Wärmeverbrauch, welcher durch Verdampfung des in der Beschickung enthaltenen Wassers entsteht, berechnet sich wie folgt:

	Cleveland	Harz
Wassergehalt des Möllers für 1 Kilogrm. Roheisen	0,080	0,205
Wassergehalt der Koks für 1 Kilogrm. Roheisen .	0,026	0,081
Es sind also zu verdampfen	0,106	0,286 Kilogrm.
Wärme zum Erhitzen von 10° auf 100°	10	26 W.-E.
Wärme zum Verdampfen à 606,5 W.-E. . . .	97	173
Verbrauch im ganzen	107	199 W.-E.

12. Schon bei Berechnung der Wärmemenge des Windes unter (2) ergab sich die Zusammensetzung der Gichtgase für 1 Kilogrm. Roheisen:

	Cleveland	Harz
Kohlensäure	1,184 Kilogrm.	1,346 Kilogrm.
Kohlenoxyd	1,729 „	2,795 „
Stickstoff	3,849 „	5,135 „
Wasserstoff	0,004 „	0.005 „
Gewicht der trockenen Gase .	6,766 Kilogrm.	9,281 Kilogrm.
hierzu Wasserdampf	0,106 „	0,286 „
Gewicht der Gase	6,872 Kilogrm.	9,567 Kilogrm.

Legen wir nun die specifische Wärme der Gase nach **Regnault** zu Grunde, so erhalten wir für jeden Temperaturgrad:

berechnet auf 1 Kilogrm. Roheisen	Cleveland W.-E.	Harz W.-E.
Kohlensäure à 0,217	0,2569	0,2921
Kohlenoxyd à 0,226	0,3907	0,6317
Stickstoff à 0,244	0,9391	1,2529
Wasserstoff à 3,405	0,0014	0,0017
Wärmegehalt für 1°	1,5881	2,1784
Temperatur der Gichtgase	332°	240°
also Wärmegehalt der trockenen Gase .	527 W.-E.	523 W.-E.
also Wärmegehalt des Wasserdampfes .	15 „	19 „
Also Wärmeverbrauch durch Gichtgase	542 W.-E.	542 W.-E.

13. Der Wärmeverlust durch Kühlwasser und Abkühlung der Ofenwände berechnet sich aus der Differenz zwischen der Summe der beiden Wärmeproduktionsposten (1) und (2) und der Summe der 10 Wärmeverbrauchsposten (3) bis (12) für 1 Kilogrm. Roheisen:

berechnet aus der Differenz . . .	352 W.-E.	102 W.-E.
nach **Bell's** direkter Bestimmung	274 „	— „

Wie eben für Giesserei-Roheisen Nr. III, so werden nachstehend auch für Giesserei-Roheisen Nr. I die Resultate der ganz ähnlichen Rechnung für dieselben Hochöfen mitgetheilt. Es gelten hierfür folgende Betriebsbeobachtungen als Grundlage der Rechnung, und zwar sind sämmtliche Zahlen beim deutschen Hochofen ebenso wie die entsprechenden bei Roheisen Nr. III angeführten die Mittelzahlen sorgfältiger 8tägiger Beobachtung **Klüpfel's**, während für die englischen **Bell's** Angaben aus dessen Veröffentlichungen vom Jahre 1870 vorliegen, aus denen sich theils direkt, theils indirekt nachstehende Grundzahlen berechnen lassen:

	Cleveland	Harz
Inhalt des Ofens in Kubikm.	330	160
Tägliche Produktion in Tonnen	35	32
Koksverbrauch für 1 Tonne Roheisen . .	1250	1800 Kilogrm.
Wassergehalt des Koks	2,5	5 Proc.
Aschengehalt des Koks	7	9 Proc.
Eisengehalt des Möllers	32	24,5 Proc.
Wassergehalt des Möllers	2,5	5 Proc.
Kohlensäuregehalt des Möllers für 1 Tonne Eisen	306	711 Kilogrm.
Kalkgehalt der Schlacke (einschl. Magnesia)	40	51 Proc.
Temperatur des Windes	485°	400°
Temperatur der Gichtgase	398°	330°
Verhältniss von CO_2 : CO der Gichtgase .	0,345	0,380
Eisengehalt des Roheisens (einschl. Mangan)	92	93 Proc.
Siliciumgehalt des Roheisens	2,5	2,3 Proc.
Phosphorgehalt	1,5	0,7 Proc.
Kohlenstoffgehalt	4,0	4,0 Proc.

Hieraus ergibt sich folgende Wärmetafel:

Wärmeverbrauch für 1 Kilogrm. Giesserei-Roheisen Nr. I.	Cleveland	Harz
Aeussere Abkühlung	+318	+245
Wärme der Gichtgase	+704	+799
Verdampfungswärme der Feuchtigkeit der Beschickung	+107	+204
Wärmeverlust durch Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd	+656	+1127
Kohlung des Roheisens	—125	—125
Reduction des Eisens durch Kohlenoxyd	—20	—20
Reduction des Phosphors und Siliciums	+280	+210
Zersetzung der Feuchtigkeit des Windes	+110	+148
Austreibung der Kohlensäure des Kalkes der Beschickung	+260	+604
Wärme der flüssigen Schlacke	+819	+1020
Wärme des flüssigen Roheisens	+330	+330
Gesammt-Wärmeverbrauch des Hochofens	3439	4542
Hiervon liefert der Wind	642	714
Bleiben zu liefern durch Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd	2797	3828
Entsprechend einem Kohlenstoff-Verbrauch von	1,131	1,548
oder einem Koksverbrauch von	1,250	1,800

Um den durch ihren Werth für die Hochofentheorie besonders wichtigen Wärmeverlust durch Reduction der Kohlensäure beim Gang auf Nr. I, bei beiden Hochöfen im einzelnen zu begründen, liegt zur Berechnung der Cleveländer Verhältnisse die Angabe Bell's vor, dass bei einem Hochofen von 730 Kubikm. Inhalt und einem Koksverbrauch von 1115 für 1000 Kilogrm. Roheisen die Gichtgase eine solche Zusammensetzung hatten, dass der Kohlenstoff als Kohlensäure 28,6 Proc., der als Kohlenoxyd 71,4 Proc. des Gesammtkohlenstoffs der Gichtgase ausmachte.

Hieraus ergibt sich:

Koksverbrauch	1115 Kilogrm.
Kohlenstoff weniger Asche und Wasser	1009 „
zur Kohlung verbraucht	40 „
also in Gichtgasen aus Brennmaterial	969 Kilogrm.
hierzu aus CO_2 des Möllers	82 „
also im ganzen in den Gichtgasen	1051 Kilogrm.

Also nach obigem Procentgehalt in den Gichtgasen Kohlenstoff als Kohlensäure 301 Kilogrm. Wenn aber nichts von der Kohlensäure reducirt worden wäre, so müsste darin enthalten sein:

Kohlenstoff in Kohlensäure entstanden durch Reduction von 920 Kilogrm. Eisen	296 Kilogrm.
Kohlenstoff in Kohlensäure entstanden durch Kohlung des Eisens	40 „
Kohlenstoff in Kohlensäure aus dem Möller	82 „
Es sollte also vorhanden sein	418 Kilogrm.
Es ist aber vorhanden	301 „
Es ist also reducirt worden	117 Kilogrm. C
entsprechend	429 Kilogrm. CO_2

d. h. es ist also in dem 730 Kubikm. grossen Cleveländer Hochofen für 1 Kilogrm. Roheisen Nr. I eine Menge Kohlensäure reducirt worden, in welcher 0,117 Kilogrm. Kohlenstoff enthalten waren, und ist bei dieser Reaction ein Wärmeverlust von 117 . 5,607 = 656 W.-E. entstanden. — Wenn nun in obiger Wärmetafel in Ermangelung direkter Angaben der Gichtgasanalysen des 330 Kubikm. grossen Ofens dieses Resultat des 730 Kubikm. grossen Ofens in die im übrigen vollständiger bekannten Betriebsverhältnisse des 330 Kubikm. grossen Ofens eingesetzt worden ist, so haben wir den letzteren Ofen in Bezug auf Rückreduction der Kohlensäure jedenfalls eher zu günstig als zu ungünstig behandelt. — Für den deutschen Ofen stellt sich dieselbe Rechnung folgendermassen:

Koksverbrauch	1800 Kilogrm.
Kohlenstoffverbrauch	1548 „
zur Kohlung verbraucht	40 „
also in Gichtgasen aus Brennmaterial . . .	1508 Kilogrm.
hierzu aus CO_2 des Möllers	194 „
also im ganzen in den Gichtgasen	1702 Kilogrm.

$$\text{Kohlenstoff als Kohlensäure } 1702 - \frac{11.1702}{11 + 7.0,38} = 332 \text{ Kilogrm.}$$

Wenn aber nichts von der Kohlensäure reducirt worden wäre, so müsste in den Gichtgasen enthalten sein:

Kohlenstoff in CO_2 entstanden durch Reduction von 930 Kilogrm. Eisen	299 Kilogrm.
Kohlenstoff in CO_2 entstanden durch Kohlung des Eisens	40 „
Kohlenstoff in CO_2 aus dem Möller	194 „
Es sollte also vorhanden sein	533 Kilogrm.
Es ist aber vorhanden	332 „
Es ist also reducirt worden	201 Kilogrm.

entsprechend einem Wärmeverlust von 1127 W.-E. für 1 Kilogrm. Roheisen.

Es ist leider Sitte geworden, die Grösse der Hochöfen nach der Anzahl Kubikmeter Ofenraum für die Tonne Tagesproduktion zu messen, während es (wie auch Fehland S. 53 ausführte) richtiger wäre, die Durchgangszeit der Gichten als Maassstab zu nehmen. Letztere beträgt bei dem Harzer Ofen etwa 24 Stunden, während sie von dem englischen zur Zeit nicht genau bekannt ist, aber früher zu 60 bis 80 Stunden angegeben wurde. Legen wir dagegen den Maassstab des Rauminhalts an, so ergibt sich, dass der Ofenraum bei unserm deutschen Ofen je nach Qualität des Roheisens 4,4 bis 5 Kubikm. betrug, während derselbe beim englischen 8,6 bis 9 Kubikm. ausmachte. Die in der Tabelle für englisches Roheisen Nr. I enthaltenen Reductionsverhältnisse beziehen sich sogar auf einen Ofenraum von 12 Kubikm. für die Tonne Roheisen. Die Unterschiede zwischen beiden Arten von Oefen sind also ziemlich bedeutende, und man müsste erwarten, dass die Reduction im englischen Ofen unter sehr viel günstigeren Umständen erfolgt als beim

deutschen. Würden wir nun mit Bell annehmen, dass sämmtliche Kohlensäure des Kalkes reducirt werden muss, so könnten wir sofort beweisen, dass im Gegentheil der kleine deutsche Ofen besser arbeitet als der grosse englische. Bei Produktion von Giesserei-Roheisen Nr. III wird nämlich im englischen Ofen eine Menge Kohlensäure reducirt, welche im Vergleich mit der Kohlensäure des Kalkes 117 Proc. der letzteren beträgt, im deutschen Ofen dagegen 87 Proc.; bei Produktion von Nr. I würden die entsprechenden Zahlen im englischen 142 Proc.; im deutschen Ofen 103 Proc. betragen, und in demselben Verhältnisse erleidet der deutsche Ofen geringeren Wärmeverlust durch das Reductionsgeschäft als der englische. Aus der genannten Thatsache, dass bei Erzeugung von Feinkorn beim deutschen Ofen nicht einmal so viel Kohlensäure im ganzen reducirt wird, als Kohlensäure in dem Kalkstein der Beschickung enthalten ist, lässt sich nun freilich schliessen, dass die Bell'sche Voraussetzung unrichtig ist, und dass zum mindesten 13 Proc. der Kohlensäure des Kalkes unversehrt aus der Gicht entweichen. Der Procentsatz der unversehrt aus der Gicht entweichenden Kohlensäure des Kalkes muss aber jedenfalls grösser sein, weil sonst nichts übrig bliebe für die Reduction des Eisens im unteren Theil des Hochofens (unter Bildung von Kohlenoxyd), deren thatsächliches Vorsichgehen schon durch die beim garsten Betriebe zeitweilig eintretende Färbung der Schlacke bewiesen wird. Sobald sich nämlich Eisen in der Schlacke zeigt, dürfen wir mit Gewissheit voraussetzen, dass eine gewisse Menge Eisenoxyd oder Oxydul bis in den untersten Theil des Ofens gelangt, wo eine Reduction nur unter Kohlenoxydbildung stattfindet. — Es wäre nun von hohem Werthe für die Theorie des Hochofens, die Menge der aus letzterer Reaction stammenden zu CO reducirten Kohlensäure kennen zu lernen. Denn erst durch diese würde man einen Maassstab für die Leistung des Hochofens erhalten, der bis jetzt ganz und gar fehlt. Bell rechnet sich zum Maassstab der Hochofenleistung einen sogenannten Nutzcoefficient heraus, welcher angibt, wieviel im Hochofen nutzbar gemachte Wärmeeinheiten auf die Gewichtseinheit Brennmaterial kommt. Gruner benutzt dagegen die Zahl $m = CO_2 : CO$ als Maassstab der Ofenleistung. Beide Zahlen können aber nur dazu dienen, zwei Oefen zu vergleichen, welche genau dieselben Erze verarbeiten und genau dieselbe Eisenqualität liefern. Sobald insbesondere die Schlackenmenge verschieden ist, hört der Vergleich auf. Das Verhältniss von Kohlensäure und Kohlenoxyd in den Gichtgasen ist das Resultat von drei voneinander unabhängigen Umständen. Zunächst haben wir in demselben eine bei verschiedenen Erzverhältnissen constante Menge von Kohlensäure, welche von der Reaction $Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$ herrührt. Berechnen wir nun nach dieser Formel die Menge der Kohlensäure, so erhalten wir ein theoretisch mögliches Maximum (Gruners „idealer Ofengang"), von welchem stets ein gewisser Procentsatz abzuziehen ist, welcher der Reduction des Eisens unter Kohlenoxydbildung im tieferen Theile des Ofens entspricht.

Dieser Procentsatz ist der eigentliche Maassstab der Leistung des Ofens. Bei jeder Unregelmässigkeit im Betriebe, bei unrichtigem Erzsatze, bei zu kaltem Winde, bei unrichtigen Maassverhältnissen des Hochofengestells, bei zu kleinem Ofenraum wird derselbe grösser, niemals aber wird derselbe ganz verschwinden. Ferner haben wir eine je nach den Erzverhältnissen veränderliche Menge von Kohlensäure in den Gichtgasen, welche aus der Kohlensäure des Möllers stammt und unreducirt entwichen ist. Diese leider nicht bestimmbare Menge lässt sich in Procenttheilen des Gesammtkohlensäuregehalts des Möllers ausdrücken, wobei man sich erinnern mag, dass Bell dieselbe sogar annähernd zu Null annimmt, dass aber alle Metallurgen, welche sich über den Fall ausgesprochen haben, dieselbe bedeutend weniger als 50 Proc. annehmen. Schliesslich kommt diejenige Menge von Kohlenoxyd in Betracht, welche, abgesehen vom Reductionsgeschäft, dazu nöthig ist, um den sonstigen Wärmebedarf des Hochofens zu befriedigen. Diese Menge ist wieder von der Schlackenmenge der Beschickung und von der Temperatur des Windes abhängig.

Wir sehen also, dass weder der Bell'sche Nutzcoefficient noch die Gruner'sche Zahl m (welche beide denselben Gedanken ausdrücken) dazu dienen kann, verschiedene Betriebsverhältnisse zu vergleichen und somit die Frage nach dem Nutzen eines grossen Ofenraums zu beantworten. Dagegen würden wir uns der Lösung dieser Frage nähern, wenn wir im Stande wären, den Procentsatz der Kohlensäure des Kalkes, welcher unversehrt bleibt, wenigstens annähernd zu bestimmen. Dass derselbe im günstigsten Fall nicht 50 Proc. betragen kann, scheint deutlich aus Bells Experimenten hervorzugehen, und wird auch von Tunner für unmöglich gehalten, es dürfte daher die Annahme von 25 Proc. nicht allzu weit von der Wahrheit entfernt sein. Unter Voraussetzung von 25 Proc. unreducirter Kohlensäure des Kalksteins würde sich für unsere Beispiele ergeben:

	Cleveland	Harz
Kohlensäuremenge, welche in den Gichtgasen fehlt, also in CO umgewandelt ist, beträgt beim Gang auf Nr. III	353	671 Kilogrm.
Angenommen, 75 Proc. der CO_2 des Möllers sei in CO umgewandelt, so fehlt aus diesem Grunde	229	578 Kilogrm.
Differenz, welche entweder aus der direkten Reduction des Fe_2O_3 durch C stammt oder aus der Rückkohlung der CO_2 durch C zu CO	124	93 Kilogrm.

Diese, den Wärmeverlust aus ungünstiger Reductionsweise anzeigende Menge von CO_2 ist im Vergleich zur Gesammtmenge CO_2, welche im idealen Falle bei der Reduction $Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$ gebildet würde, nämlich 1092 bezieh. 1108, gleich 11,3 Proc. beim Cleveländer Ofen und 8,4 Proc. beim Harzer Ofen. Dieselbe Rechnung stellt sich beim Gang auf Roheisen Nr. I folgendermaassen:

	Cleveland	Harz
Reducirte Kohlensäure	429	737
75 Proc. der CO_2 des Möllers reducirt	229	578
also reducirte Kohlensäure aus Reduction des Eisens	200	159
also schädliche Reductionsweise des Eisens . . .	18,8	14,3 Proc.

Also bei Zugrundelegung der Hypothese, dass die Austreibung der Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalk des Möllers bei einer solchen Temperatur vor sich geht, dass der vierte Theil dieser Kohlensäure unzersetzt entweicht, während $^3/_4$ durch die darüber befindlichen glühenden Koks zu Kohlenoxyd reducirt werden, würde sich ergeben, dass in dem grossen englischen Ofen bei Erzeugung von Roheisen Nr. III 11,3 Proc. und bei Erzeugung von Nr. I 18,3 Proc. des Eisens unter Bildung von Kohlenoxyd reducirt werden und dass in dem kleinen deutschen Ofen bei Erzeugung von Roheisen Nr. III nur 8,4 Proc. und bei Erzeugung von Nr. I 14,3 Proc. des Eisens unter Bildung von Kohlenoxyd reducirt werden. Gegen alle Erwartung gibt also in den vorliegenden beobachteten Fällen der kleinere Hochofen in Bezug auf die Reductionsverhältnisse günstigere Resultate als der 2 bis 4 Mal so grosse.

Es wäre nun sehr wichtig, wenn obige Hypothese durch ähnliche Berechnungen anderer Betriebsverhältnisse geprüft und danach richtig gestellt würde. Besonders solche Hochöfen, welche aus armen Erzen, aber ohne Verwendung von Schweissschlacken oder kieseligen Magneteisensteinen bei hohem Satze Puddeleisen erzeugen, dürften in dieser Beziehung Aufschluss geben. Einstweilen dürfen wir aber aus den im Vorhergehenden enthaltenen Berechnungen, wenn nicht mit absoluter Sicherheit, doch mit grösster Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass bei armen Erzen, deren Reducirbarkeit nicht durch leicht schmelzbare Schlackenbestandtheile beeinträchtigt ist, eine 24stündige Durchgangszeit vollständig hinreicht, um die möglichst günstigsten Reductionsverhältnisse zu erzielen. Bei reichen Erzen kann die Sache insofern eine andere werden, als bei denselben wegen des geringen Koksverbrauchs die reducirenden Gase verdünnter sind, also weniger energisch wirken und in Folge dessen einer längeren Durchgangszeit bedürfen. Bei armen Erzen mit bedeutendem Kalkzuschlag kann man es für wahrscheinlich halten, dass ein grosser Ofenraum, d. h. zu viel Kubikmeter für die Tonne Roheisen, den Reductionsverhältnissen, und also dem Koksverbrauch, nicht nur nicht nützlich, sondern direkt schädlich ist. — Durch die vermehrte Geschwindigkeit des im Hochofen von unten nach oben ziehenden Gasstromes werden die Bedingungen der Eisenreduction ungünstiger insofern als die Eisenoxyde im kälteren Theil des Ofens eine kürzere Zeit dem reducirenden Gasstrom ausgesetzt sind, dass also ein grösserer Procentsatz derselben im unteren Theil des Ofens unter Bildung von Kohlenoxyd reducirt werden muss. Die Bedingungen in Betreff der Erhaltung der Kohlensäure der Beschickung werden aber gleichzeitig günstiger, je weniger diese Kohlen-

säure Zeit hat, aus den durchstrichenen Koksgichten Kohlenstoff aufzunehmen. Nun muss man sich erinnern, dass von den 1108 Kilogrm. Kohlensäure, welche bei Erzeugung von 1000 Kilogrm. Harzer Roheisen Nr. III im günstigsten Fall Produkt der Reduction sein können, bei weitem der grösste Theil in jedem Fall sicher ist (in unserm Beispiel bei 24stündiger Durchgangszeit 87 Proc.), dass dagegen die 770 Kilogrm Kohlensäure der Beschickung bei sehr langsamem Gang, wie aus Bell's Versuchen hervorgeht, jedenfalls vollständig verloren gehen, während bei schnellstem Gange des Hochofens Hoffnung auf Erhaltung von vielleicht der Hälfte ist. Würden wir also den Ofen viel langsamer betreiben, oder würden wir seinen Rauminhalt bedeutend vergrössern, so wäre Gefahr vorhanden, dass die 192 Kilogrm. CO_2, welche jetzt unversehrt aus der Gicht entweichen, mit einem Wärmeverlust von 1076 W.-E. zu CO reducirt werden, während es fraglich ist, inwieweit dieser Verlust durch eine vollständigere Reduction des Eisenoxyds im oberen Theil des Hochofens aufgewogen würde. In unserm Beispiel könnte der Gewinn durch letztere im günstigsten Fall nur 93 Kilogrm. CO_2 entsprechend 521 W.-E. betragen.

Wenn nun auch diese Zahlen, weil sie eine unbewiesene Hypothese enthalten, nicht maassgebend sind, so geht doch daraus hervor, dass wir bei einem Möller mit bedeutendem Kohlensäuregehalte sehr bald eine Gangart des Hochofens erreichen, wo vermöge der beiden Reactionen gewährten Zeitdauer der Schaden, welcher durch vollständigere Reduction der Kohlensäure des Möllers entsteht, grösser ist als der Nutzen, welcher durch längere Einwirkung des Kohlenoxyds auf die Erze bewirkt wird. Es liegt daher auch sehr nahe, zu vermuthen, dass wir mit der 24stündigen Durchgangszeit noch keineswegs an der Grenze einer rationellen Beschleunigung der Roheisenproduktion angelangt sind, sondern damit noch erheblich weiter gehen können, wenn es die übrigen Einrichtungen der Hochofenanlage, also namentlich Kessel und Winderhitzer erlauben. Hierfür spricht in unserm Falle erstens die Erfahrung, dass eine Verkürzung der Durchgangszeit von 30 Stunden auf 24 Stunden durchaus keinen Nachtheil im Koksverbrauch gebracht hat, und zweitens die, dass bei denselben Erzen im Holzkohlen-Hochofen sogar eine Durchgangszeit von 17 Stunden bei Erzeugung von tiefgrauem Eisen die besten Resultate gibt.

Bezüglich der Behauptung, dass der grössere Hochofen eine bessere Ausnützung der in den aufsteigenden Gasen enthaltenen Wärme bewirke, zeigt schon die Temperatur der Gichtgase, welche bei beiden Roheisensorten beim grösseren Ofen grösser ist als beim kleinen, dass dem nicht so sein kann. Da jedoch diese Temperatur wegen des verschiedenen Wassergehaltes der Gase keinen genauen Maassstab der im Hochofen abgegebenen Wärmemenge bildet, so folgen nachstehend die genauen Zahlen, welche ebenfalls zeigen, dass die Wärmeabgabe der Gase in dem kleineren Ofen mindestens ebenso vollkommen ist wie in dem grösseren.

	Roheisen Nr. I Cleveland	Roheisen Nr. I Harz	Roheisen Nr. III Cleveland	Roheisen Nr. III Harz
	W.-E.	W.-E.	W.-E.	W.-E.
Wärmegehalt der Gase	704	799	542	542
Verdampfungswärme des Wassers . . .	107	204	107	199
Wärme der Gase vor der Entfernung des Wassers	811	1003	649	741
Gesammter Wärmeempfang des Hochofens	3439	4542	3111	4092
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Also Wärmeabgabe durch Wasserverdampfung und Gichtgase	23,58	22,18	20,86	18,12
Oder Ausnützung der Wärme auf wasserfreies Beschickungsmaterial bezogen	76,42	77,87	79,14	81,82

Dieses Resultat könnte befremden, da das natürliche Gefühl voraussetzt, dass die Wärmeabgabe um so vollständiger ist, je mehr kaltes Material von den Gasen bestrichen wird. Indessen hat schon Bell in seinen Abhandlungen an verschiedenen Stellen nachgewiesen, dass es ein Irrthum ist, wenn man glaubt, die grössere Höhe eines Hochofens müsse eine Abnahme der Temperatur der Gichtgase bewirken. Er zeigt, wie in dieser Beziehung zwischen den mässig hohen und den höchsten Oefen des Cleveland-Distrikts kaum ein Unterschied besteht, und bestreitet schon aus diesem Grunde den Vortheil der letzteren. Uebrigens ist es einleuchtend, dass in der Frage der Ausnützung der Wärme des im Hochofen aufsteigenden Gasstromes die Erhöhung des Ersatzes und die Verminderung der Menge der aufsteigenden Gase dadurch, dass ein Theil der für den Hochofen benöthigten Wärmemenge durch erhöhte Windtemperatur anstatt durch Verbrennung von Koks beigebracht wird, eine sehr viel wichtigere Rolle spielt als der Ofenraum. Ausserdem ist aber durch die Untersuchungen von Bell und Gruner nachgewiesen, dass in der mehrerwähnten Reaction $2CO = C + CO_2$ im oberen Theil des Hochofens eine Wärmequelle vorhanden ist, welche überhaupt das Herabgehen der Temperatur der Gichtgase unter ein gewisses Minimum unmöglich macht. —

Beim Betriebe auf Roheisen Nr. III und auf Nr. I ist der Unterschied des Wärmeverbrauchs, soweit derselbe im Unterschied der Eisensorte begründet ist, in beiden Fällen ein sehr geringer und würde nicht dem Unterschied im Koksverbrauch im einen Fall von 125 Kilogrm., im andern von 180 Kilogrm. auf 1000 Kilogrm. Roheisen erklären, denn er beträgt vermöge des Mehrgehalts von Nr. I an Silicium im einen Fall 70, im andern 54 W.-E., was nur einem Mehrkoksverbrauch von 31 beziehungsweise 26 Kilogrm. entspricht. Der Hauptunterschied ist vielmehr in den wärmeren Gichtgasen und in einem grösseren Procentsatz der ungünstigeren Reductionsweise des Eisenoxyds, mit anderen Worten einer Mehrreduction von Kohlensäure, zu finden. Es beträgt der Mehrverbrauch an Wärme beim Betrieb auf Nr. I im Gegensatz zum Betrieb auf Nr. III:

	Cleveland	Harz
durch wärmere Gichtgase	162 W.-E.	257 W.-E.
durch ungünstigere Eisenreduction	118 „	101 „
durch vermehrte Silicium-Reduction	70 „	54 „
im ganzen	350 W.-E.	412 W.-E.

Der Unterschied zwischen beiden Betrieben ist somit einfach der, dass beim Betriebe auf Nr. I der ganze Ofen von unten bis oben wärmer gehalten werden muss. Die Folge ist also zunächst die, dass die unten erzeugten Gase keine Gelegenheit finden, ihre Wärme ebenso vollständig an die Füllung des Ofens abzugeben wie beim Betriebe auf Nr. III, der Ueberschuss muss also in den Gichtgasen zum Vorschein kommen. Ferner aber wird durch die grössere Erwärmung des ganzen Ofens diejenige Zone grösser, in welcher eine Kohlung der aus der Eisenreduction entstandenen Kohlensäure stattfindet, wodurch der zweite Wärmeverlust eintritt. Es bleibt also nur noch zu erklären, warum denn die Verbrennungstemperatur beim Betriebe auf Nr. I höher gehalten werden muss als bei Nr. III. Es ist möglich, dass die Reduction von Kieselsäure eine höhere Temperatur erfordert als die von Eisen, und dass daher desto mehr Silicium reducirt wird, je höher die Temperatur im Schmelzraume ist. Dies würde die oben dargestellten Thatsachen des Wärmeverbrauchs im Hochofen vollständig erklären. Es ist aber auch möglich — und dies scheint wahrscheinlicher — dass in beiden Fällen, beim Betriebe auf Nr. I und bei dem auf Nr. III gleich viel Silicium reducirt wird, dass aber im einen Fall, beim Betrieb auf Nr. III im Augenblicke der Schmelzung ein grösserer Theil von Silicium durch die in der Schlacke vorhandene letzte Spur von Eisenoxyd verbrannt wird. Bis auf einen gewissen Grad geht sicherlich diese Reaction auch bei Produktion von Nr. I vor sich, aber in einem viel geringeren Grad als bei Nr. III. Es ist nach dieser Anschauung die höhere Temperatur des ganzen Ofens beim Betriebe auf Nr. I nicht deshalb nöthig, weil eine höhere Verbrennungstemperatur erforderlich ist, sondern weil die letzten Spuren des Eisens in den Erzen um so vollständiger reducirt werden, je grösser die Zone der warmen Reduction, d. h. derjenigen, deren Resultat Kohlenoxydbildung ist, im Hochofen ist. In ihrem Resultat kommen jedoch die beiden Anschauungen ganz auf dasselbe hinaus. Einen Grund zum langsameren Arbeiten bei Nr. I als bei Nr. III liefert weder die eine noch die andere Theorie. Der grössere englische Hochofen bietet somit dem kleineren deutschen gegenüber zum mindesten bei armen Erzen keinerlei Vortheile, und zwar weder Vortheile, entspringend einer günstigeren Eisenreduction, noch eine bessere Ausnützung der Wärme der aufsteigenden Gase; es steht im Gegentheil zu befürchten, dass ein grösserer Ofenraum für die Tonne Roheisen bei einem kalkreichen Möller Nachtheile mit sich bringt. Somit ist die häufig gehörte Behauptung, dass die nordenglischen Hochofenanlagen zur Erzeugung von Giesserei-Roheisen den entsprechenden deutschen durch ihre bedeutend grösseren Oefen überlegen seien, als durchaus

falsch zurückgewiesen. Die Vortheile, welche dem englischen Ofen erlauben, 1000 Kilogrm. Roheisen Nr. III mit einem um 495 Kilogrm. geringeren Koksaufwand, oder mit einem um 373 Kilogrm. geringeren Kohlenstoffaufwand darzustellen, sind: der geringere Eisengehalt des deutschen Erzes, der grössere Kalkgehalt der deutschen Schlacke, die Verwendung gerösteter Erze in England und höhere Windtemperatur des englischen Ofens.

Der sofort in die Augen springende Nachtheil des deutschen dem englischen Ofen gegenüber ist der geringere Eisengehalt der Erze oder genauer gesprochen der grössere Gehalt der Harzer Erze an schlackengebenden Bestandtheilen. Um für beide Oefen im übrigen gleiche Verhältnisse zu haben, sei angenommen, dass die Röstung der englischen Erze nur die an Eisenoxydul gebundene Kohlensäure verjagt hatte, dass dagegen der in den Erzen enthaltene Kalkstein seine Kohlensäure unversehrt behalten hätte, ferner, dass das Produkt der Schmelzung der Harzer Erze ebenso wie das der Cleveländer Erze eine Schlacke von 40 Proc. Kalk und Magnesia wäre. Unter diesen Voraussetzungen berechnet sich der Wärmeverbrauch zum Zweck der Schlackenbildung in beiden Fällen wie folgt:

	Cleveland	Harz
Schlackenmenge für die Tonne Roheisen	1475 Kilogrm.	1783 Kilogrm.
wovon 40 Proc. $CaO + MgO$	590 „	792 „
und CO_2	463 „	622 „

Also der Wärmeverbrauch für 1 Kilogrm. Roheisen:

	Cleveland W.-E.	Harz W.-E.	Differenz W.-E.
für Schlackenschmelzung	811	981	170
für Austreibung der Kohlensäure . . .	451	528	77
für Reduction von 75 Proc. dieser CO_2 .	527	712	185
			432

Es würden also unter sonst gleichen Verhältnissen wegen der grösseren Menge von schlackengebenden Bestandtheilen der Erze im Harzer Ofen 432 W.-E. mehr verbraucht werden. Da nun dieser Wärmeverbrauch nur durch die Verbrennung einer entsprechenden Menge Kohlenstoff vor den Formen zu Kohlenoxyd ausgeglichen werden kann, so erfordert derselbe einen Mehrverbrauch von $(432 : 2473) \,.\, 1000 = 175$ Kilogrm. Kohlenstoff auf 1000 Kilogrm. Roheisen.

Obige Beispiele zeigen die auffällige Thatsache, dass die englischen Oefen bei Erzeugung derselben Sorte Roheisen mit einer Schlacke von 40 Proc. Kalkgehalt auskommen, wo die deutschen mindestens 50 Proc. gebrauchen. Sämmtliche in Deutschland auf grobkörniges Giesserei-Roheisen gehende Hochöfen mit einer einzigen Ausnahme arbeiten mit einer Schlacke, welche mindestens 50 Proc. Kalk (Magnesia als Kalk gerechnet) enthält, während allerdings die auf Bessemer-Roheisen ähnlicher Kohlungsstufe arbeitenden deutschen Oefen mit 40 Proc. und weniger Kalkgehalt auskommen. Bei den fast allgemein in Deutschland

herrschenden Verhältnissen, wo der Thonerdegehalt der Schlacke nur 8 bis 11 Proc. beträgt, und wo dieselbe keinen nennenswerthen Gehalt von Mangan hat, ist es unmöglich, auch nur ein Korn ähnlich dem Englischen Nr. III zu erzeugen, wenn die Schlacke weniger als 50 Proc. Kalk enthält. Da nun die einzige deutsche Hütte, wo dies nicht zutrifft, zugleich entsprechend den Cleveländer Verhältnissen, einen sehr viel grösseren Thonerdegehalt der Schlacke zeigt, so scheint dieser Thonerdegehalt der Erze vor dem übermässigen Kalkzuschlag zu schützen. In diesen Fällen würde also die Thonerde theilweise als Basis auftreten, und die Regel, dass Giesserei-Roheisen eine sehr basische (etwas basischer als Singulosilicat) Schlacke erfordert, könnte bestehen bleiben (vgl. S. 41). Der einzige Grund der Basicität der Schlacke bei Darstellung von grauem Roheisen ist der Schwefelgehalt der Beschickung. In Holzkohlen-Hochöfen hat man es nur mit dem meist unbedeutenden Schwefelgehalt der Erze, nicht aber mit dem des Brennmaterials zu thun. Nur deshalb, nicht aber aus Gründen der Leicht- oder Schwerschmelzbarkeit ist es möglich, bei einer Schlacke von 25 Proc. Kalkgehalt aus denselben Erzen, welche im Kokshochofen 50 Proc. Kalkgehalt der Schlacke erfordern, im Holzkohlen-Hochofen tiefgraues Eisen zu erzeugen. Es ist aber klar, dass bei einer solchen Schlacke keine Bildung von Schwefelcalcium stattfinden kann, sondern dass aller in den Erzen enthaltene Schwefel, soweit er nicht mit den Gichtgasen entweicht, ins Eisen übergeht. Darum ist aber auch das Holzkohleneisen in Bezug auf Graphitausscheidung und Korn so sehr empfindlich gegen einen geringen Schwefelgehalt der Erze! Lässt man aber den Schwefelgehalt des Koks als Ursache der Nothwendigkeit einer basischen Schlacke gelten, so lässt es sich verstehen, warum bei Bessemereisen, welches in Deutschland stets mit manganhaltiger Schlacke erblasen wird, eine geringere Basicität erforderlich ist als bei Giessereieisen. Es ist ja bekannt, wie das Mangan überall die schädlichen Einwirkungen des Schwefels neutralisirt. Derselbe Grund liegt bei den schottischen Hochöfen vor. Aber überhaupt sind die Koks in England meist weniger schwefelhaltig als in Deutschland, und damit mag es zusammenhängen, dass durchgängig in England mit weniger kalkreicher Schlacke gearbeitet zu werden braucht.

Der Nachtheil, den der Harzer Ofen dadurch erleidet, dass er genöthigt ist, eine Schlacke mit 50 Proc. anstatt mit 40 Proc. Kalk zu schmelzen, besteht in der vermöge des höheren Kalkzuschlags vergrösserten Schlackenmenge und in der hierdurch vergrösserten Menge von Kohlensäure, welche mit Wärmeverlust ausgetrieben und zu 75 Proc. zu Kohlenoxyd reducirt werden muss. Wir erhalten nämlich, wie schon oben berechnet, als Wärmeverbrauch

	bei 40 Proc. Kalk W.-E.	bei 50 Proc. Kalk W.-E.	Differenz W.-E.
für Schlackenschmelzung . .	981	1089	108
für Austreibung der CO_2 . .	528	656	126
für Reduction von 75 Proc. CO_2	712	886	174
			408

Dieser Mehrverbrauch an Wärmeeinheiten entspricht einem Mehrverbrauch von 165 Kilogrm. Kohlenstoff vor den Formen. Der Schaden, welchen der Harzer Ofen dem englischen gegenüber dadurch erleidet, dass er genöthigt ist, mit einer Schlacke von 50 Proc. Kalk anstatt mit einer solchen von 40 Proc. zu arbeiten, ist also fast genau ebenso gross, als derjenige, welcher durch die grössere Armuth seiner Erze hervorgerufen wird.

Im Cleveland-Distrikt ist es fast ausnahmslos Sitte, den Eisenstein zu rösten, ehe er dem Hochofen überliefert wird. Der Hauptgrund hierfür ist aber nicht in der Absicht zu suchen, dass der in den Erzen enthaltene kohlensaure Kalk gebrannt werden soll, sondern darin, dass das in den Erzen enthaltene kohlensaure Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt werden soll. In den Harzer Erzen ist aber, wie überhaupt in den deutschen Erzen, welche zu Giesserei-Roheisen verwendet werden, das Eisen nicht an Kohlensäure gebunden, sondern von vornherein als Oxyd in die kalkige oder kieselige Masse eingesprengt. Eine Röstung könnte also hier nur den Zweck haben, die Kohlensäure des in den Erzen enthaltenen Kalkes zu verjagen. Wenn wir somit beide Fälle vergleichen, so haben wir als Vortheil des englischen Betriebes dem deutschen gegenüber nur den kleineren Vortheil ins Auge zu fassen, welcher durch vorherige Vertreibung der Kohlensäure des in den englischen Erzen enthaltenen kohlensauren Kalkes entsteht. Nun ist es aber bekanntlich eine offene Frage, ob überhaupt durch Brennen des Kalksteins für den Hochofen ein Vortheil entsteht. L. Bell hat längst nachgewiesen, dass dieser Vortheil nothwendigerweise ein sehr geringer sein muss: der gebrannte Kalk hat im oberen Theil des Hochofens hinlänglich Gelegenheit, Kohlensäure aufzunehmen. Die bei dieser Gelegenheit entwickelte Wärmemenge nützt aber dem Hochofen gar nichts, weil sie eben im obersten Theil desselben entwickelt wird und unbenutzt in den Gichtgasen entweicht. Dagegen wird der hierbei gebildete kohlensaure Kalk im unteren Theil des Ofens zum zweitenmal gebrannt werden müssen, welche Reaction ganz denselben Wärmeverlust hervorruft, wie wenn der Kalk nie gebrannt gewesen wäre. Ein Wärmegewinn wird also durch Brennen des Kalkes nur insoweit eintreten, als ein Theil des gebrannten Kalkes — etwa aus Mangel an Zeit — der Einwirkung der Kohlensäure entgeht. Wenn aber sämmtlicher gebrannter Kalk der Einwirkung der Kohlensäure im oberen Theil des Hochofens entginge, berechnet sich der Wärmegewinn, welcher dem Cleveländer Hochofen durch Brennen des in den Erzen enthaltenen kohlensauren Kalkes zu gute kommt, wie folgt:

	bei gerösteten Erzen W.-E.	bei ungerösteten Erzen W.-E.	Differenz W.-E.
für Austreibung der CO_2 . . .	260	451	191
für Reduction von 75 Proc. CO_2 .	348	533	185
Austreibung von H_2O	28	56	28
			404

Die Ersparniss, welche im Cleveländer Hochofen durch Röstung der Erze dem Harzer gegenüber im höchsten Fall erzielt sein kann, berechnet sich also für die Tonne Roheisen auf 404 Wärmeeinheiten oder 163 Kilogrm. vor den Formen verbrannten Kohlenstoffes.

Der Cleveländer Hochofen, welchen wir als Beispiel gewählt haben, wird mit einem um 85° höher erhitzten Wind als der Harzer Ofen betrieben. Dem ersteren werden durch jeden Temperaturgrad des Windes 1,214 W.-E. zugeführt. Der Vortheil, welcher daher aus dieser Quelle dem englischen Ofen gegenüber dem deutschen erwächst, beträgt also: 85 . 1,214 = 103 W.-E. = 42 Kilogrm. Kohlenstoff.

Wiederholen wir diese 4 Vortheile des englischen Hochofens, so erhalten wir als theoretischen Minderverbrauch an Kohlenstoff vor den Formen:

wegen höheren Eisengehalts der Erze . .	175 Kilogrm.	
wegen kalkärmerer Schlacke	165 „	
wegen Röstung der Erze im Maximum . .	163 „	(?)
wegen heisseren Windes	42 „	
im ganzen . .	545 Kilogrm.	
oder ohne Berücksichtigung des zweifelhaften Röstgewinnes	382 „	

Findet aber aus irgendwelchem Grunde in der Arbeit des Hochofens ein Minderverbrauch von Wärme statt, und es wird infolgedessen die berechnete Menge Koks vor den Formen weniger verbrannt, so entweicht in den Gichtgasen eine entsprechend geringere Menge von Gasen, wodurch ein neuer Wärmegewinn entsteht. Legen wir z. B. die obige Zahl 382 zu Grunde, so entspricht diese Mehrverbrennung einer Vermehrung der Gichtgase für die Tonne Roheisen um

891 Kilogrm. CO enthaltend	66 W.-E.
und 1690 Kilogrm. Stickstoff enthaltend	137 „
im ganzen um . .	203 W.-E.

Der hierdurch erzielte Gewinn entspricht wieder 82 Kilogrm. Koks, deren Minderverbrauch wieder eine Gichtgasverminderung zur Folge hat. Diesem ganzen Wärmegewinn von 203 W.-E. und den folgenden Gliedern der unendlichen Reihe steht aber ein fast genau gleich grosser Wärmeverlust zur Seite. Sobald nämlich der Koksverbrauch vor den Formen kleiner wird, so wird auch die Windmenge und demzufolge die durch den Wind beigebrachte Wärmemenge kleiner. In unserem Beispiele veranlasst der Mehrverbrauch von 382 Kilogrm. Kohlenstoff einen ebensolchen von 2199 Kilogrm. an Wind, welche zu 400° erhitzt, eine Wärmemenge von 206 W.-E. mit sich führen. Wir sehen also, dass die Berücksichtigung des ersten Gliedes der unendlichen Reihe von Wärmegewinnen und Verlusten, welche aus dieser Betrachtung hervorgehen, die oben gewonnene Zahl von 382 nur um 3 : 2,473 vermindert, dass also die Aenderungen, welche im Wärmehaushalt des Hochofens wegen Veränderung der Wind- und Gichtgasmenge entstehen, für obige Beispiele ganz vernachlässigt werden können. Der theoretische Minderverbrauch

des Cleveländer Hochofens dem Harzer gegenüber beträgt daher unter Voraussetzung der Hypothese, dass 75 Proc. der Kohlensäure der Beschickung zu Kohlenoxyd reducirt werden, 382 bis 534 Kilogrm. Kohlenstoff, je nachdem eine vollständige oder gar keine Sättigung des gebrannten Kalkes angenommen wird.

Nun ergibt sich ferner aus den Gasanalysen, ebenfalls unter Voraussetzung der eben genannten Hypothese, dass wegen ungünstigerer Eisenreduction des Cleveländer Ofens (11,4 Proc. des Eisens unter CO-Bildung reducirt gegenüber 8,4 Proc. beim Harzer Oefen) der letztere 31 . 5,607 = 174 W.-E. oder 174 : 2,473 = 70 Kilogrm. Kohlenstoff mehr verbraucht. Ferner zeigt die Wärmetafel einen Unterschied in dem Verlust durch Wärmeausstrahlung und Abgabe für Kühlzwecke zu Ungunsten des englischen Ofens von 250 W.-E. oder 101 Kilogrm. Kohlenstoff. Wir können somit den Unterschied im Wärmehaushalt beider Hochöfen in folgenden 6 Posten zur Darstellung bringen:

Der englische Ofen braucht weniger für die Tonne Roheisen:

	Kohlenstoff
wegen reicheren Erzes	175 Kilogrm.
wegen kalkärmerer Schlacke	165 „
wegen vorheriger Röstung der Erze (als Differenz berechnet)	139 „
wegen heisseren Windes	42 „
	521 Kilogrm.

Der englische Ofen braucht dagegen mehr

	Kohlenstoff
wegen ungünstigerer Reduction	47 Kilogrm.
wegen grösserer Ausstrahlung infolge langsameren Ganges	101 „
	148 Kilogrm.

Somit wieder 373 zu Gunsten des englischen Ofens, was genau dem thatsächlichen Unterschied des Kohlenstoffverbrauches entspricht.

Durch diese Rechnung wird gezeigt, dass der deutsche Hochofen keinesfalls schlechter, in einiger Hinsicht sogar besser arbeitet, als der englische, und dass wir uns daran gewöhnen müssen, bei den bisher üblichen Einrichtungen der Hochofenwerke es als ein keineswegs ungünstiges, sondern im Gegentheil als ein ungewöhnlich günstiges Resultat anzusehen, wenn bei Verschmelzung eines Möllers von 24 bis 25 Proc. Eisen mit einem Koksverbrauch von 1800 Kilogrm. auf 1000 Kilogrm. Giesserei-Roheisen Nr. I ausgereicht wird. Dennoch ist es unsere Pflicht, uns nach allen irgendwie Erfolg versprechenden Mitteln umzusehen, welche dazu dienen können, den hohen Koksverbrauch zu vermindern, und uns hierdurch der auch heute noch erdrückenden englischen Concurrenz zu erwehren. Dazu aber kann uns die im Vorstehenden durchgeführte Rechnung einigermaassen behülflich sein.

Dass die Vergrösserung unserer Hochöfen auf das in England übliche Format nicht dazu dienen kann, ein solches Ziel zu erreichen,

ist hinreichend gezeigt, sowie dass bei Verhüttung so armer Erze wie der hier ins Auge gefassten ein Hochofen von 160 Kubikm. Inhalt vollständig genügt.

Das höhere Ausbringen der Erze, welches beim Vergleich des Cleveländer und Harzer Ofens an der Spitze der Vortheile des ersteren steht, ist ein selbstverständlicher Vorzug, den Niemand bestreiten wird. Leider hat es allen Anschein, dass wir in Deutschland nicht wie in England in der Lage sind, ein Erz, welches ein Möllerausbringen von 23 bis 24 Proc. in Aussicht stellt, zurückzuweisen, dass wir vielmehr gerade auf solche Erze angewiesen sind, wenn wir ernstlich daran gehen wollen, das englische Giesserei-Roheisen in Deutschland zu verdrängen. Die Frage der kalkärmeren Schlacke ist so wichtig, dass auch kleine Verbesserungen in dieser Hinsicht nicht verachtet werden dürfen. Denn ein grösserer Thonerdegehalt der Erze ist bei gleichbleibendem Ausbringen stets von Vortheil, weil derselbe, um so grösser er ist, einen um so kleineren Kalkzuschlag erfordert; Reinheit des Kalkzuschlages ist überaus wichtig, da der Wärmeverbrauch infolge des durch kieselsäurehaltigen Kalkstein hervorgerufenen Ueberschusses an Kalkzuschlag in überraschendem Grade wächst. Bei Auswahl der Koks ist nicht nur die selbstverständliche Rücksicht auf Aschenreinheit, Festigkeit und Trockenheit maassgebend, sondern namentlich auch auf Schwefelarmuth zu sehen, weil die Schlacke um so weniger basisch zu sein braucht, je weniger Schwefel die Koks enthalten.

Die Frage der Röstung der Erze und des Brennens des Kalkzuschlages ist eine sehr schwierige. So einig man darüber ist, dass die Erze geröstet werden müssen, wenn sie die Kohlensäure an das Eisen gebunden enthalten, so zweifelhaft wird der Vortheil, wenn die Kohlensäure an den Kalk gebunden ist. Im Cleveland-Distrikt hält es L. Bell durch seine Versuche für bewiesen, dass bei Hochöfen von 700 bis 1000 Kubikm. Rauminhalt gar kein Vortheil durch Brennen des Kalksteines entsteht, während er bei kleineren Oefen die Möglichkeit eines kleinen Vortheils zugibt. Aus seiner eigenen Praxis kann Klüpfel anführen, dass unvollständig durchgeführte Versuche, das sehr kalkreiche Harzer Erz für den Kokshochofen theilweise zu rösten, nicht ermuthigend ausgefallen sind, dass dagegen beim Holzkohlen-Hochofen die Röstung entschiedene Vortheile gebracht hat und seitdem regelmässig geübt wird. Theoretisch ist die Sache ebenfalls nicht zu entscheiden. Es ist als sicher anzunehmen, dass der gebrannte Kalk, sei er nun im Erz enthalten oder für sich aufgegeben, im oberen kohlensäurehaltigen Theile des Hochofens wieder Kohlensäure aufnimmt und somit seines Vorzuges vor ungebranntem Kalk verlustig geht; aber inwieweit diese Reaction vollständig vor sich geht, darüber haben wir gar keinen Anhalt. Doch scheint es einleuchtend, dass dieselbe um so vollständiger vor sich geht, je langsamer der Hochofen betrieben wird. Offenbar muss es für die gebrannten Erz- oder Kalkstücke einen Unterschied machen, ob dieselben 60 bis 80 Stunden dem kohlensäurehaltigen Gasstrom ausgesetzt sind, wie in den

englischen Oefen, oder nur 17 bis 24 Stunden, wie in den Harzer Oefen. Es ist daher recht wohl zu erklären, dass man in der Praxis bei kleineren Hochöfen viel öfter einen Vortheil beim Brennen kalkhaltiger Erze oder des Kalksteines beobachtet hat als bei grossen Oefen. Klüpfel neigt sich daher der Ansicht zu, dass bei Verhüttung armer Erze ein Brennen des Zuschlagkalkes und der kalkhaltigen Erze grundsätzlich zu befürworten sei, zumal da die Ersparniss hierdurch, wenn sie auch nur zum kleinsten Theile zur Wirkung kommt, bei den hier in Betracht kommenden Mengen von Kohlensäure immer noch recht merkbar sein würde. — In dem oben betrachteten Beispiel des Harzer Ofens berechnet sich der Wärmegewinn, im Falle wirklich alle Kohlensäure der Beschickung durch das Brennen ausgetrieben wäre, und im Falle im Hochofen keine Wiederaufnahme von Kohlensäure stattfände, wie folgt:

Wärme zur Austreibung der CO_2 . .	654 W.-E.
„ „ Reduction von 75 Proc. CO_2	886 „
„ „ Austreibung von H_2O . .	70 „
	1610 W.-E.

welche Summe auf 1000 Kilogrm. Roheisen nicht weniger als 764 Kilogrm. Koks entsprechen würde.

Es kann aber natürlich gar keine Rede davon sein, dass dieser Gewinn auch nur annähernd zu gute gemacht werden könnte. L. Bell führt an, dass bei den Kalköfen, welche auf den Hütten des Cleveland-Distrikts zum Brennen des Zuschlagkalkes benutzt werden, nur die Hälfte der Kohlensäure des Kalkes ausgetrieben wird. Auch Klüpfel hat bei seinen Versuchen mit den kalkreichen Eisensteinen des Harzes die Erfahrung gemacht, dass dieselben schon sehr gut geröstet sein müssen, wenn sie die Hälfte ihrer Kohlensäure verlieren sollen. Bei stärkerer Röstung tritt ein theilweises Schmelzen ein, welches für den Hochofen überaus schädlich wäre. Wenn wir nun ferner annehmen wollen, dass bei raschem Ofengang die Hälfte des gebrannten Kalkes unversehrt in den unteren Theil des Hochofens gelangt, so kommen wir zu dem Resultat, dass der vierte Theil der eben berechneten Summe, also 402 W.-E., zur Wirkung kommt. Dies würde immer noch einem Kohlenstoffgewinn von 162 Kilogrm. oder einer Koksersparniss von 190 Kilogrm. für die Tonne Roheisen entsprechen, gewiss ein Resultat, welches erstrebenswerth erscheint. Allein eine rationelle Röstung könnte nur mittels Gasfeuerung bewirkt werden. Eine Benutzung der Gichtgase scheint jedoch nicht möglich, da die gesteigerten Anforderungen der ohnedies nöthigen steinernen Winderhitzer keine Hoffnung auf Ueberschuss an Gichtgas lassen. Die einzige Hoffnung auf billige Röstung würde also Generatorgas aus Steinkohlen oder Braunkohlen mit gleichzeitiger Theer- und Ammoniakgewinnung gewähren. Leider werden hierdurch die Anlagekosten wieder so hoch, dass die Aussicht auf Geldersparniss durch Röstung von Erzen und Kalkstein immer geringer wird. Dieselbe muss daher zwar im Auge behalten werden, aber immer

erst in letzter Linie, nachdem alle anderen Möglichkeiten der Koksersparniss ausgenützt worden sind.

Dazu gehört aber ganz besonders die hochgradige Winderhitzung durch steinerne Apparate. Dabei ist zu berücksichtigen, dass man hier sowohl im westlichen Hämatit-Distrikt wie in dem von Cleveland es hauptsächlich mit stückreichen Erzen und mit überaus reinen und festen Koks zu thun hat, welche nicht entfernt so viel Gichtstaub geben wie unsere geringhaltigen deutschen Erze. Ausserdem verarbeiten die englischen Hochöfen fast durchgängig sehr trockene, die deutschen im Gegentheil sehr nasse Erze. Die Engländer können daher ungestraft ihre verhältnissmässig wasserarmen Gichtgase in ausgemauerten Röhren mit annähernd ihrer ursprünglichen Wärme zu den Verbrennungskammern der Winderhitzer leiten, und bekommen doch eine gute Verbrennung ohne beträchtliche Staubablagerung im Innern der Apparate. Bei uns hat man wohl auf die ausgemauerten Leitungen verzichtet in der richtigen Erkenntniss, dass die mitgebrachte Wärme der Gichtgase nicht so viel nützt, als der in den höher erwärmten Gasen aufgelöste Wasserdampf schadet. Aber man wird den letzteren bei der unvollständigen Abkühlung in den grossen Gasrohren doch nicht los und bildet sich ein, man könne den schädlichen Staub durch einfaches Erweitern der Leitung und durch Umkehren der Stromrichtung entfernen. Beides sind halbe Maassregeln, und man wird nicht eher den vollen Vortheil der steinernen Apparate, insbesondere der im übrigen so rationellen Cowper-Apparate, ausnützen können, als bis man sich dazu entschliesst, systematische Staubreiniger und Gaskühler, welche täglich umgewechselt und gereinigt werden können, zwischen Gasableitungsrohr und Apparate einzuschalten. Klüpfel meint schliesslich, dass bei Verhüttung eines etwa 24 Proc. Eisen und 5 Proc. Wasser enthaltenden kalkigen und thonerdearmen Eisensteins mit guten westfälischen Koks ein Koksverbrauch von 1800 Kilogrm. auf 1000 Kilogrm. grobkörnigen Giesserei-Roheisens als ein sehr günstiger zu betrachten ist, wenn eiserne Winderhitzer in Gebrauch sind, dass ein langsamerer Betrieb als ein solcher, der einer 24stündigen Durchgangszeit der Gichten entspricht, eher schädlich als nützlich wirken würde; dass ferner die Anwendung bester steinerner Apparate den Koksverbrauch mit Sicherheit auf 1500 Kilogrm. vermindern würde und durch Röstung der Erze vielleicht eine weitere Verminderung des Koksverbrauches auf 1300 Kilogrm. eintreten würde.

Nach G. Ringel[1]) ist die Hochofenanlage Friedrichshütte in Rokycan i. J. 1872 gebaut, aber erst 1883 dem Betriebe übergeben. Verhüttet werden 65 bis 70 Proc. Amberger Brauneisensteine und 30 bis 35 Proc. silurischer Rotheisensteine der nächsten Umgebung. Der erforderliche Koks wird aus Miröschauer Kohlen erzeugt. Die Höhe des Ofens beträgt vom Bodenstein bis zur Gicht 16,12 Meter, das Gestell hat 1,897 Meter Durchmesser und der Ofen fasst 196 Kubikmeter. —

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 683.

Die Betriebsergebnisse lassen sich am besten aus nachstehender Tabelle beurtheilen.

Analyse des verwendeten „Erzmöllers“.

Fe_2O_3	68,88 Proc.	Metallisches Eisen = 48,20 Proc.
SiO_2	13,10	
Al_2O_3	4,30	
MgO	1,31	
CaO	0,83	
MnO	0,54	
Phosphor	0,03	
Schwefel	0,01	
Glühverlust	10,95	

Analysen der Schlacke.

SiO_2	32,39 Proc.
Al_2O_3	19,51
FeO	1,80
MnO	—
Phosphor	1,20
Schwefel	1,10
CaO	44,00

Analyse des Koks, getrocknet, im Mittel.

Kohlenstoff	83,64 Proc.
Wasserstoff	0,99
Sauerstoff	3,85
Schwefel	1,00 bis 1,2 Proc.
Asche	9,00 bis 9,5 Proc.
Wasser	1,32

Analyse der Koksasche, Mittel.

SiO_2	52,98 Proc.
Al_2O_3	31,25
Fe_2O_3	11,92
CaO	2,29
MgO	0,95
SO_3	0,60

Die nachstehenden Analysen von Roheisen ändern sich natürlich innerhalb geringer Grenzen fast täglich und stellen dieselben bloss einen Mittelwerth dar.

Roheisen-Analysen.

	Rokycaner Giessereieisen	Newport I	Newport III
Kohlenstoff $\alpha + \beta$	= 3,85 bis 3,96	3,04	3,85
Silicium	= 1,904 „ 1,88	3,30	2,81
Mangan	= 0,40	0,75	0,52
Schwefel	= Spuren	0,01	0,04
Phosphor	= 0,54	1,50	1,47

Nach den Betriebsergebnissen des Monats September 1884 wurden 2105 Tonnen Erze mit 567,5 Tonnen Kalk, 1331,1 Tonnen Koks und 158,3 Tonnen Kohle für die Kessel u. dgl. verhüttet, somit für je 100 Kilogrm. Eisen 199,5 Kilogrm. Erze, 54,3 Kalk, 125,4 Koks und 15 Kohle, wobei 65,5 Kilogrm. Schlacke erzielt wurden.

Das Holzkohlenroheisen der Rothehütte bei Elbingerode im Harz wird wesentlich für Hartguss verwendet [1]). Verhüttet werden

1) Eisenzeit. 1883 Nr. 43 bis 46.

die vorzüglichen Roth- und Brauneisensteine und einige Magneteisensteine, welche im Schalstein und Kalk des jüngeren Devons bei Elbingerode auftreten. Die Erze enthalten 23 bis 58,5 Proc. Eisen (Ausbringen durchschnittlich 30,5) und meist unter 0,5 Proc. Phosphor. Als Brennstoff dienen Fichtenkohlen aus Meilern. Als wesentlich für den Hartguss ist festgestellt, dass Roheisensorten, in denen der graphitbildende Einfluss des Siliciums durch einen entsprechenden Mangangehalt im Gleichgewichte gehalten wird, bei rascherer Abkühlung als weissstrahliges, bei langsamerer als graues körniges Eisen erstarren, wobei ein Uebermaass die Festigkeit beeinträchtigender fremder Bestandtheile thunlichst zu vermeiden ist. Danach wird ein für den Hartguss geeignetes Gemisch durch Zusatz von manganhaltigem Roheisen zu geeignetem Holzkohlenroheisen erzielt. Ein gleichfalls grössere Härte erzeugender Phosphorgehalt scheint in gewissen Grenzen das Mangan ersetzen zu können. Die Ansicht, dass ein Phorphorgehalt von weniger als 0,5 Proc. die Eigenschaften des Giessereiroheisens nur wenig, ein solcher von 1 Proc. aber schon stark schädigend beeinflusst, wird durch die Untersuchungen Wachler's bestätigt, welcher in den besten in- und ausländischen Giessereiroheisenmarken Phosphorgehalte von 0,71 bis 1,78 Proc. fand. Im Rothehütter Eisen kommen höchstens 0,73 Proc., selbst nur bis zu 0,22 Proc. vor. Hartguss muss in seinen Aussentheilen grosse Härte zeigen, ohne die Zähigkeit des ganzen Gussstückes oder die Bearbeitungsfähigkeit einzelner Theile zu beeinträchtigen. Letztere wird durch einen zu hohen Mangangehalt verringert, die Haltbarkeit durch einen zu hohen Siliciumgehalt und durch zu grobes Korn. Da ersterer zur Erzielung eines grauen, bearbeitbaren Eisens erforderlich ist, Mangan aber zur Hervorbringung einer weissen harten Gusshaut beim Abschrecken, so dürfen beide Stoffe in einem für Hartguss tauglichen Eisen in nicht zu grosser Menge vorhanden sein. Diese Eigenschaften besitzt das Rothehütter Roheisen in hohem Maasse, es ist feinkörnig, fest und hält 1,7 bis 1,96 Proc. Silicium und 0,39 bis 0,46 Proc. Mangan bei Hochgare. Für sich allein kann dieses hochgare Eisen nicht zum Hartguss verwendet werden, indem es beim Guss keine oder nur eine Spur von Härte zeigt. Ausser diesem, die Hauptproduktion ausmachenden hochgaren Roheisen I erzeugt man auch schwach halbirtes für Gussgegenstände, welche besondere Zähigkeit, Haltbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit bedingen und führt auch in kürzester Frist den Hochofenbetrieb von hochgarem grauen auf gares weisses Eisen über, welches z. B. von Dittmann u. Brix in Flensburg zu Hartwalzen gebraucht wird, zur Karlshütte für Hartguss, und zwar erhält man noch bei einem nur 40 Proc. geringeren Zusatz, als wie von Siegener weissem Eisen, eine noch härtere Legirung. Dieses stahlharte weisse Eisen enthält 3,28 Proc. chem. geb. Kohlenstoff, 0,19 Proc. Silicium, 0,7 Proc. Phosphor und 0,3 Proc. Mangan. Auch die halbirten Zwischenmarken eignen sich zu Hartguss, z. B. besonders zum Guss von Gegenständen, welche, ohne zu zerspringen, starker Hitze oder dem Einflusse von

Chemikalien ausgesetzt sind, z. B. Kessel für Bleihütten, Goldscheidung, chem. Fabriken.

Die Herstellungskosten von Roheisen in Amerika stellen sich nach J. B. Moorhead[1]) aus Philadelphia folgendermaassen. Produktionskosten:

An 2 Tonnen Erz	38,22 M.
An 1,5 Tonnen Kohle und Koks . . .	23,10 „
An Kalkzuschlag	4,20 „
An Löhnen und laufenden Reparaturen .	11,34 „
Kosten für die Tonne . .	76,86 M.

Hierbei ist nichts für Zinsen oder Abschreibungen eingerechnet. Die Marktpreise der verschiedenen Roheisensorten sind gegenwärtig a. d. Werk:

Giessereiroheisen Nr. 1	84,— M.
„ „ 2	79,80 „
graues Puddlingsroheisen	71,40 „
halbirtes „	67,20 „
weisses „	63,— „
Durchschnittspreis . . .	73,08 M.

Erbläst ein Ofen gleiche Mengen von jeder Sorte, so würden die Produktionskosten sich auf 76,86 Mark für die Tonne belaufen, der Verkaufswerth dagegen 73,08 Mark sein, d. h. man würde für die Tonne einen Verlust von 3,78 Mark erleiden, wenn man nichts für Kapitalzinsen oder Abschreibungen in Rechnung zieht, obgleich nach einer mittleren zweijährigen Betriebsdauer 60 bis 80 000 Mark an Reparaturkosten entstehen. Bei einer Produktion von 17 500 Tonnen Roheisen in 12 Monaten (die Leistungsfähigkelt eines Ofens) würde demgemäss nach zweijährigem Betriebe der Verlust sich auf 132 300 Mark belaufen. Diese Thatsachen bilden genügende Gründe für das heutige Kaltliegen der Hochöfen. Es sollte die Roheisenerzeugung mit einem Gewinne von mindestens 6,30 Mark für die Tonne verknüpft sein, um das Kapital verzinsen und ordnungsgemässe Abschreibungen vornehmen zu können. Um dies zu erreichen, müsste der Durchschnittspreis des Roheisens dessen gegenwärtigen Marktpreis um nicht weniger als um 10,08 Mark übersteigen.

Die Gewinnung von Ammoniak aus Hochofengasen, siehe Ammoniak, Verwendung derselben als Brennstoff s. d.

IV. *Eisengiesserei.*

Statt in die Düsen des Kupolofens Gebläseluft unter Druck einzuführen, bringt F. A. Herbertz in Köln (*D. R. P. Nr. 26 777) unter dem Schachte des Ofens ein Dampfstrahlgebläse an und saugt dadurch Luft durch die Düsen in den Ofen hinein. Zur Erzeugung des Dampfes dient ein senkrecht stehender Röhrenkessel, welcher direkt

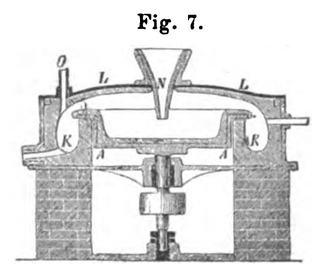
1) Engineering and Min. Journ. 37; Stahl und Eisen 1884 S. 233.



auf den Ofenschacht gesetzt wird und durch dessen Röhren die Gichtgase streichen. In dem Mantel des Schachtes befindet sich die Begichtungsöffnung. — Der Vorschlag ist nicht neu [1]). — Der Kupolofen von A. Stewart [2]) erscheint von zweifelhaftem Werth; — desgleichen der Flammschmelzofen von C. Wetter in London (*D. R. P. Nr. 26 892) [3]).

Das Verfahren zur Entgasung von Flusseisen von C. M. Pielsticker in London und F. Müller in Brandenburg (*D. R. P. Nr. 27 320) besteht darin, dass das Flusseisen vor seinem Eintritt in die Gussform in einen Apparat gebracht wird, welcher aus einer rotirenden Pfanne *A* (Fig. 7) mit einem dieselbe umgebenden Kanale *K* und einem am Abschlussdeckel *L* angebrachten in die Pfanne hineinreichenden Fülltrichter *N* und den über dem Kanal *K* angebrachten Oeffnungen *O* zum Absaugen der Gase besteht.

Fig. 7.



G. Hertzog in Paris (*D. R. P. Nr. 26 417) beschreibt die Einrichtung eines Giesshauses und die Herstellung von Sandkernen. Sonstige Neuerungen in der Giesserei, namentlich Formerei werden besprochen [4]).

A. Jaumain [5]) untersuchte die Narben von Puddel- und Giessereiroheisen. Darnach zeigen Puddelroheisen an ihrer Oberfläche eine rauhe oder eine glatte Decke, bisweilen ein Gemisch von beiden, je nachdem das Eisen von mehr oder weniger heissem Ofengang herrührt. Der rauhe Theil löst sich zuweilen sehr leicht los, auch von Roheisen mit glatter Decke kann man ein mehr oder weniger dünnes Häutchen abnehmen. Diese Narben enthalten selbst 6 bis 12 mal so viel Silicium und 2 bis 3 mal soviel Phosphor und erheblich mehr Mangan als das Roheisen. Laceume analysirte eine Anzahl Roheisenproben aus den Hochöfen von Couillet (a) und deren Narben (b):

Proc.	I.		III.		IV.		VI.	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Silicium . .	0,713	7,287	0,520	3,453	0,793	5,315	0,859	11,523
Schwefel . .	0,308	0,687	0,453	0,670	0,369	0,714	0,559	1,173
Phosphor . .	1,798	5,145	1,512	4,906	1,723	3,910	2,215	4,884
Mangan . .	Spur	0,180	Spur	0,201	Spur	0,100	Spur	0,343

1) Vgl. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 648 u. 714.
2) Engineering 37 S. 56; Iron 23 S. *156; Dingl. polyt. Journ. 251 S. *411.
3) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *120.
4) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *363.
5) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 321.

Eine Probe von Chatelineau ergab:

	a	b
Silicium . .	1,104 Proc.	5,658 Proc.
Schwefel . .	0,405	0,740
Phosphor . .	1,631	4,957
Mangan . .	0,131	0,401

Die Roheisensorten, welche diese Narben liefern, werden immer bei sehr heissem Ofengange auf Weisseisen und bei stark kalkigen Schlacken erblasen. — Die Zusammensetzung dieser Schlacken ist annähernd folgende:

Kieselsäure . . .	38 bis 40 Proc.
Thonerde	15 bis 16
Kalkerde	40 bis 41
Magnesia	2 bis 2,25
Schwefel . . .	0,70

Ein Roheisen zu Marchiennes hatte nach dem Umschmelzen eine glatte Decke und die etwa 0,5 Millim. dicken Narben lösten sich von der Oberfläche der Güsse in grossen Platten ab:

	a	b
Silicium	0,46 Proc.	2,80 Proc.
Phosphor	1,90	3,45
Mangan	0,72	3,60
Graphit	2,15	—
Geb. Kohlenstoff . .	2,54	—
Eisen	—	63,00

Der Kohlenstoff war durch Glühung aus den Narben vollständig verschwunden. Dieselben oxydiren sich an der Luft, so dass das Eisen ebenso wie ein Theil der übrigen Elemente theilweise oxydirt wird. Die diesem Roheisen entsprechende Schlacke enthielt: SiO_2 = 31,00; FeO = 1,24; $P_2O_5 + Al_2O_3$ = 19,05; CaO = 40,90; MgO = 1,48; S = 0,71; MnO = 4,64 Proc. — Die Analysen zeigen, dass in Puddeleisensorten, welche bei heissem Betrieb und mit basischen Schlacken erblasen wurden, ein Theil der durch Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan gebildeten Verunreinigungen sich durch einfache Abscheidung von der Roheisenmasse zu trennen sucht. Der obere Theil der Güsse enthält die fremden Elemente in grösserem Verhältniss wie der innere. Die Narben enthalten weder Graphit noch gebundenen Kohlenstoff. Sie bilden eine Verbindung der erwähnten Stoffe mit mehr oder weniger oxydirtem Eisen. — Gruner untersuchte eine Narbenprobe, die ihm Jaumain gesandt. Brom löste 7 Proc. metallisches Eisen; die Masse ist im Zustande des magnetischen Oxydes, in verdünnter Salpetersäure unlöslich; der Rest, als Oxydul, ist mit Phosphorsäure verbunden u. s. w. Auch ein Theil Silicium und Mangan wird oxydirt; aber ein anderer widerstand unter der Form des Schwefelsiliciums der Oxydation in Glühhitze, welche während der Erkaltung der Güsse an der Luft natürlich eintrat. Die Narben ähneln übrigens in ihrem äusseren Ansehen manchem Eisenhammerschlag. Sie sind zer-

brechlich und lassen sich leicht zerreiben, einige wenige Roheisenkörnchen ausgenommen. Die Glühung war kräftig genug gewesen, um allen Kohlenstoff zu oxydiren.

Bisweilen bemerkt man am Puddelroheisen auch Schuppen, welche aus breiten, biegsamen, übereinander liegenden und in einander verwickelten Blättchen bestehen. Diese Blättchen bilden an einzelnen Stellen der Gussoberfläche zuweilen eine Stärke von 2 bis 3 Centim. Gruner beschreibt in seinen metallurgischen Studien dieses zu Brousval beobachtete Produkt unter dem Namen schaliges Roheisen. Aber diese Schalen enthalten Phosphor nicht in so grosser Menge, wie die besprochenen Narben. Das schalige Roheisen, von dem Gruner spricht, erfolgt bei wenig kalkigen Schlacken, während bei den Narben das Gegentheil der Fall ist.

Die Decke von Giessereiroheisen ist gewöhnlich um so weicher, je grauer sie ist. Sie lässt sich wie Blei schneiden und ihre Oberfläche ist eben, ohne Rauhigkeiten. Die Sorten mit glatter Fläche werden besonders zur zweiten Schmelzung auf Poterie gebracht. Haben die Roheisenarten eine rauhe Oberfläche, dann sind sie gewöhnlich von mittelmässiger Qualität. Die Untersuchung ergab, dass diese Narben gewöhnlich doppelt so viel Silicium enthalten, wie das Roheisen selbst. Dagegen ist die Phosphormenge oft nur $^1/_4$ der im Roheisen befindlichen Menge, also umgekehrt, wie beim Puddeleisen. Gewöhnlich ist das Giessereiroheisen mit unebener Fläche weniger kieselhaltig und widersteht dem Brechen mehr wie dasjenige mit glatter Fläche, da ein Theil Silicium oxydirt wurde. Einestheils werden dieselben Roheisensorten, im Kupoloofen umgeschmolzen, leichter weiss und sie ziehen sich stärker zusammen wie die Sorten mit weicher Decke. Die mehr oder weniger basische Beschaffenheit der Schlacken scheint das Ansehen der Oberfläche nicht zu beeinflussen. — Ist die Ofengicht zu heiss, so wird die Oberfläche des Giessereiroheisens gewöhnlich uneben; man weiss aber, dass die Erhitzung der Gicht fast immer einem schlechten Ofengange entspricht, und rührt dieses daher, dass die Gase an den Seiten und nicht in der Schmelzsäule emporsteigen. Aber diese unebenen Flächen können auch bei verhältnissmässig kalter Gicht sich bilden. Sie rühren auch von unvollständig reducirten Erzmassen her, die in den Herd niederfallen. Diese Erze bewirken dann ein theilweises Frischen des Roheisens und verleihen ihm an der Oberfläche ein ungleiches, rauhes Ansehen.

Die Umwandlung des weissen Roheisens in schmiedbaren Guss geschieht nach L. Forquignon[1]) dadurch, dass bei einer wenig unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur ein Theil des Kohlenstoffes in Graphit übergeht. Ein Stück Eisen, im luftleeren Raume einige Tage lang auf 900 bis 1000° erhitzt, wurde hämmerbar und an der Oberfläche hatte sich Graphit abgeschieden.

1) Compt. rend. 99 S. 237.

Das Eisen hatte vor dem Erhitzen 2,959 Proc. chemisch gebundenen Kohlenstoff, nachher nur noch 0,895 Proc., dagegen 2,061 Proc. Graphit (vgl. J. 1881. 30).

Die Saigerungserscheinungen beim Eisen bespricht Ledebur[1]). Darnach verdankt alles graue Roheisen seine Entstehung einem Saigerungsprocesse, d. h. dem Zerfallen der Eisenkohlenstofflegirung, welches durch Silicium wesentlich unterstützt wird. — Ein tiefgraues Roheisen aus Bilbao zeigte die Eigenthümlichkeit, in der Mitte der Roheisenmasseln, also da, wo die Abkühlung am langsamsten von statten ging und das Roheisen demnach am grobkörnigsten und graphitreichsten sein sollte, eine feinkörnige, lichtgraue, mitunter fast weisse Stelle zu zeigen, welche sich deutlich von dem umgebenden grobkörnigen Roheisen unterschied. Offenbar hatte sich von der Hauptmasse des Roheisens hier eine Legirung abgesondert, welche, leichtflüssiger als jene, an der zuletzt erkaltenden Stelle sich sammelte, zugleich aber die Eigenschaft besass, trotz der langsameren Abkühlung weniger stark als jene Graphit auszuscheiden. Die Untersuchung des grobkörnigen Muttereisens sowohl als der eingeschlossenen graphitärmeren Legirung ergab:

	Muttereisen, grobkörnig, dunkelgrau	Eingeschlossener Kern feinkörn., weisslichgrau
Kohlenstoff . . .	3,975	3,409
Silicium	3,653	3,679
Phosphor	0,018	0,005
Schwefel	0,027	0,019
Antimon	Spur	0,014
Mangan	1,580	1,320
Kupfer	0,037	0,027

Als einzige erkennbare Ursache der geringeren Graphitbildung im Innern tritt uns der geringere Gesammtkohlenstoff entgegen; dennoch bleibt der Vorgang etwas dunkel, wenn man erwägt, dass Roheisensorten mit einem nicht höheren Kohlenstoffgehalte und einem gleichen Siliciumgehalte, als ihn hier der Kern besitzt, mit sehr grobkörniger Bruchfläche zu erstarren pflegen. — Wenn, wie hier, in dem Inneren eines erstarrenden Eisenstückes eine leichtflüssige und deshalb später erstarrende Legirung eingeschlossen ist, so wird auf diese beim Schwinden der früher erstarrenden Kruste offenbar ein mehr oder minder starker Druck ausgeübt werden, wodurch erstere zuweilen in Tropfen nach aussen gepresst wird. Eine Herdguss-Ofenplatte zeigte solche Tropfen an der Oberfläche. Das Eisen, aus welchem die Platte selbst bestand, war grau, leicht bearbeitbar; die Tropfen waren spröde und konnten im Mörser gepulvert werden. Die chemische Zusammensetzung beider Theile war folgende:

1) Stahl und Eisen 1884 S. 634.

	Das Muttereisen (die Gusseisenplatte)	Die ausgesaigerten Tropfen
Kohlenstoff . . .	3,411	3,069
Silicium	2,044	1,635
Phosphor	0,440	1,984
Schwefel	0,086	0,052
Antimon	0,029	nicht best.
Arsen	Spur	Spur
Mangan	0,430	0,420
Kupfer	0,028	0,012

Auch hier zeigt sich also die ausgesaigerte leichtflüssigere Legirung beträchtlich kohlenstoffärmer als das Muttereisen. Auch der Siliciumgehalt der ersteren ist geringer, dagegen der Phosphorgehalt ganz bedeutend höher als im Muttereisen, und hierin unterscheidet sich dieses Eisen wesentlich von dem besprochenen Roheisen aus Bilbao. Augenscheinlich ist hier gerade der hohe Phosphorgehalt der ausgesaigerten Tropfen die Hauptursache ihres niedrigen Schmelzpunktes und ihrer Dünnflüssigkeit, welche jenes Herausquetschen aus dem schon erstarrten Muttereisen ermöglichte. — In recht auffälliger Weise zeigte sich die Saigerung bei einem grauen Roheisen, welches auf einem deutschen Hochofenwerke mit Koks aus einer Beschickung von Roth-, Braun- und Magneteisenerzen, Kiesabbränden und Kalkstein erblasen worden war. Die Masseln dieses Roheisens enthielten im Inneren eine Höhlung und in derselben eingeschlossen ein nierenförmiges Eisenstück von oft mehr als 100 Grm. Gewicht, welches sich bisweilen vollständig von dem umgebenden Muttereisen losgelöst hatte und beim Zerschlagen der Massel aus derselben herausfiel, in anderen Fällen nur noch an einzelnen Stellen mit dem Muttereisen zusammenhing. Letzteres besass tiefgraue, grobkörnige Bruchfläche, die Niere war feinkörnig, weisslich grau, hart. In einzelnen Masseln, wo die Erscheinung weniger zur Ausbildung gelangt war, zeigte sich an Stelle der Niere auch wohl nur eine lichtgraue Stelle wie bei dem besprochenen Roheisen aus Bilbao. An der zuletzt erkaltenden Stelle des Querschnittes hatte sich offenbar eine leichtflüssige Legirung gesammelt, deren Schwindung grösser war als die des Muttereisens; so löste sich dieselbe beim Erstarren von dem letzteren ab, und es entstand die Niere.

Die chemische Untersuchung ergab folgende Bestandtheile:

	Muttereisen, tiefgrau, grobkörnig	Eingeschlossene Niere, weissgrau, feinkörnig
Kohlenstoff . . .	3,764	2,864
Silicium	3,140	3,153
Phosphor	0,885	0,826
Schwefel	0,010	0,018
Antimon	0,045	0,019
Arsen	0,064	0,134
Titan	0,120	0,160
Kupfer	0,058	0,051
Mangan	0,852	0,931

Der Kohlenstoffgehalt der leichtflüssigeren Legirung ist geringer, der Arsengehalt dagegen ist mehr als doppelt so gross als der des Muttereisens, und in diesem nicht ganz unbedeutenden Arsengehalte wird im vorliegenden Falle eine der Hauptursachen der Saigerung im allgemeinen wie der stärkeren Schwindung der arsenreicheren Legirung zu suchen sein. Auch die grosse Zahl der in dem untersuchten Eisen überhaupt anwesenden fremden Stoffe befördert jedenfalls die Saigerung (J. 1882. 94).

Zuweilen zeigten sich in diesen Masseln tiefe, unregelmässig geformte Löcher, welche offenbar durch eine heftige Dampfentwickelung beim Erstarren des Eisens gebildet worden waren; in denselben fand sich eine gelblichweisse Ausfüllung, aus zahlreichen kleinen Fasern oder Stengelchen bestehend, welche in moosartigen Bildungen auf dem Eisen aufsassen, sich jedoch ohne Schwierigkeit von demselben ablösen liessen. Kleinere und grössere Graphitblätter waren der Ausscheidung eingemengt und liessen sich auf mechanischem Wege nicht vollständig von derselben trennen. Für die Analyse musste die erforderliche Menge dieses Körpers von verschiedenen Masseln entnommen werden; für die Analyse des zugehörigen Roheisens wurde eine Massel gewählt, welche besonders reich an jener Ausscheidung war. Die Ausscheidung bestand aus:

Mechanisch eingemengtem Graphit	4,55
Kieselsäure	75,95
Titansäure	1,12
Thonerde	4,90
Eisenoxydul	3,56
Manganoxydul	5,75
Kalk	0,92
Magnesia	0,40
Kali	1,80
Antimonoxyd	0,03
Phosphorsäure	Spur
Schwefel	0,05
	99,03

Dagegen enthielt das zugehörige Roheisen:

Kohlenstoff	3,310
Silicium	3,270
Titan	0,030
Aluminium	0,000
Mangan	0,440
Calcium	0,002
Magnesium	0,000
Kalium	0,000
Antimon	0,032
Arsen	0,089
Phosphor	1,132
Schwefel	0,018

Die Ausscheidung ist also lediglich verdichteter Rauch; die Kieselsäure in derselben wird durch Oxydation von Schwefelsilicium gebildet sein.

Arsen und Antimon können durch Verwendung von Kiesabbränden im Hochofen in das Eisen gelangen; ihr Einfluss auf dasselbe ist

noch fast ganz unbekannt. Eine Eisenbahnschiene aus Thomaseisen enthielt 0,013 Proc. Arsen neben 0,009 Proc. Antimon, ein Beweis, dass auch bei der Flusseisendarstellung keine völlige Abscheidung stattfindet. Wie aber diese Abscheidung durch die Temperatur bei den verschiedenen Processen, durch die Zusammensetzung der Schlacke u. s. w. beeinflusst wird, ist noch unbekannt. — Zur Bestimmung des Arsens werden 15 Grm. Erze oder Eisen mit concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, verdunstet, mit Salzsäure haltigem Wasser gelöst und filtrirt. Durch Zusatz von Schwefligsäure oder doppeltschwefligsaurem Natrium und Erwärmen wird das Eisenchlorid zu Chlorür, die Arsensäure zu Arsenigsäure reducirt, dann leitet man in die anfangs kalte, allmählich aber bis nahe zum Sieden erhitzte Lösung mehrere Stunden hindurch Schwefelwasserstoff. Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt, durch Schwefelnatriumlösung Arsen und Antimon von Kupfer, Blei u. s. w. getrennt. Durch Ansäuern der Schwefelnatriumlösung mit Salzsäure fällt man die gelösten Schwefelmetalle wieder aus, erwärmt einige Zeit zur Verjagung des grössten Theiles des gelösten Schwefelwasserstoffes, fügt dann unter mässigem Erwärmen Kaliumchlorat hinzu, filtrirt, nachdem der Chlorgeruch zum grossen Theile geschwunden ist, den etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, fällt die Arsensäure aus der auf 10 bis 15 Kubikcentim. eingeengten Lösung nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak durch Magnesialösung, filtrirt nach 2tägigem Stehen den Niederschlag, um ihn nach längerem Trocknen erst mehrere Stunden auf etwa 130°, dann allmählich bis zum Glühen zu erhitzen und ihn schliesslich als Magnesiumarsenat zu wägen. Antimon kann aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrate durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, auf einem geglühten und gewogenen Asbestfilter gesammelt und dann im trockenen Kohlensäurestrome getrocknet und geglüht werden. Auch Bunsen's Methode zur Trennung und Bestimmung von Arsen und Antimon dürfte hier gut anwendbar sein. — Für die Bestimmung im Eisen löst man dasselbe in Salpetersäure, dampft ein und erhitzt den Rückstand zur Zerlegung der Nitrate, dann löst man in Salzsäure und verfährt wie bei der Bestimmung in Erzen. — Handelt es sich nur um Arsenbestimmung, so lässt sich dieselbe mit der Phosphorbestimmung verbinden. Durch Ammoniummolybdat werden aus der in bekannter Weise hergestellten Lösung Arsensäure und Phosphorsäure gemeinschaftlich ausgefällt, der Niederschlag nach längerem Erwärmen filtrirt, ausgewaschen, in Ammoniak gelöst, durch Magnesialösung gefällt. Nach zweitägigem Stehen filtrirt man, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, löst in Salzsäure, fällt durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse Lösung das Arsen aus, behandelt dasselbe nach dem Filtriren und Auswaschen mit Salzsäure und Kaliumchlorat, wobei auch das mitgefällte Schwefelmolybdän oxydirt und gelöst wird, und fällt schliesslich wieder durch Ammoniak und Magnesialösung. Aus dem Filtrate von den Schwefelmetallen wird die Phosphorsäure wie gewöhnlich gefällt.

P. Zetsche[1]) hat zur Nachweisung einer Saigerung im Martinstahl einen 250 Kilogrm. schweren Gussblock unter dem Hammer gelocht und nach dem Erkalten ein Stück herausgeschnitten, dieses in der Richtung des mittleren Radius etwas ausgeschmiedet und rund ausgewalzt. Aus dem Rundstab, welcher eine Länge von 2 Meter hatte, wurden nun 5 Probestäbe herausgeschnitten, auf genau 18 Millim. gedreht und bei einer Körnerlänge von 200 Millim. zerrissen. Nummerirt waren die Stäbe von 1 bis 5, so dass Nr. 1 dem nach dem Blockcentrum gelegenen Ende entsprach, während Nr. 5 das dem Rande zunächst gelegene Ende war. Die Resultate der Prüfung ergaben:

Probestab	Festigkeit Kilogrm.	Contraction Proc.	Dehnung Proc.	Silicium Proc.	Mangan Proc.	Kohlenstoff Proc.	Phosphor Proc.
Nr. 1	58,2	43,7	21,5	0,07	0,37	0,59	0,11
„ 2	55,7	47,8	20,0	0,06	0,41	0,58	0,11
„ 3	54,2	45,8	21,5	0,04	0,43	0,56	0,09
„ 4	53,0	21,0	18,0	0,03	0,46	0,53	0,09
„ 5	53,4	49,9	21,0	0,02	0,50	0,52	0,08

Es zeigte sich also auch hier, dass die Metalloide nach dem am längsten flüssigen Theile des Blockes wandern, während die Metalle nach dem am frühesten erkaltenden Theile gehen, also an Reinheit gewinnen. Die grössere Reinheit des Materials in dem am Rande gelegenen Theile des Stahlblockes ist gewiss Ursache der grösseren Zähigkeit des Materials, während gleichzeitig in dem Minus an Kohlenstoff gegen den mittleren Theil die Ursache der geringeren Festigkeit zu suchen sein dürfte. Die grössere Festigkeit dagegen, verbunden mit einer geringeren, ja, mit Ausnahme von Nr. 4, geringsten Contraction, dürfte auf die Anhäufung der Verunreinigungen durch Phosphor und Silicium, sowie den höheren Kohlenstoffgehalt zurückzuführen sein. — Zetsche erörtert dann die Frage ob Contraction oder Dehnung in die Lieferungsbedingungen aufzunehmen sei. Seiner Ansicht nach kommt es aber zunächst darauf an, ein Maass für die Zähigkeit aufzustellen und in Lieferungsbedingungen aufzunehmen, welches möglichst wenig von Zufälligkeiten abhängig ist, die bis heute der Fabrikant nicht in seiner Macht hat, vielleicht auch nie in seine Macht bekommen wird. In besagtem Probestab Nr. 4 hat ein winziges Schlackentheilchen einzig und allein schuld, dass die Contraction sich nicht ausgebildet hat; sie hat sich nicht um einige Procente verringert, sondern sie ist unter der Hälfte der übrigen geblieben. Natürlich für den an die Vorschriften gebundenen Abnehmer Grund genug, um die Partie zu verwerfen. Festigkeit und Dehnung sind nur wenig unter die Durchschnittsziffer gekommen und hätte die Partie nach dieser Probe auch angenommen werden müssen. Hieraus folgert er, dass die Contraction nicht in die Lieferungsbedingungen aufgenommen werden darf, weil der Fabrikant nicht die Mittel an der Hand hat, um zu verhindern, dass ein so winziges Schlackentheil-

1) Stahl und Eisen 1884 S. 646.

chen mit in den Stahlblock komme. Und solch eine kleine Verunreinigung gibt zweifellos keine Veranlassung zu Bruch. Will man durchaus die Contraction mit in die Lieferungsbedingungen aufnehmen, so verschaffe man ihr Gleichberechtigung mit der Dehnung und sage so und so viel Procent Contraction oder so viel Procent Dehnung.

B. Reinigung des Eisens, Stahl.

Die Ausführung des Siemens-Martinprocesses auf der Hütte Phönix bei Ruhrort bespricht eingehend M. Jungck in einer Programmschrift[1]), welcher folgende Mittheilungen entnommen sind. Der Gasgenerator der Hütte Phönix besteht aus 8 Kammern, welche alle 3 Stunden mit etwa 600 Kilogrm. Kohlen folgender mittlerer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	71,10
Wasserstoff	4,24
Sauerstoff und Stickstoff . .	11,92
Asche	12,74

beschickt werden. Das Gas von 2 Kammern genügt für einen Flammofen, unter welchem sich 4 Regenerativkammern befinden. Ueber dem feuerfesten Gewölbe derselben kann durch seitliche Oeffnungen Luft eintreten, um den nach oben hin nun folgenden gusseisernen Boden des Herdes zu kühlen. Der Herd des Ofens selbst besteht auf der Hütte Phönix nicht, wie dies zuweilen als nothwendig angeführt wird, aus möglichst Kieselsäure freiem Materiale, sondern im Gegentheile aus ganz reinem Quarzsande. Bei der im Ofen herrschenden Temperatur sintert der Quarz bald oberflächlich zusammen und schmilzt später da, wo er frei liegt, zu einem klaren Gase. Die Beschickung des Ofens besteht aus Stahlabfällen, grauem Roheisen und Spiegeleisen; auch Schmiedeisenabfälle werden zur Beschleunigung des Ganges in kleinen Mengen zugesetzt. Versuche, das billigere weisse Roheisen an Stelle des grauen zu setzen, worin nach verschiedenen Angaben ein Vorzug des Martin- gegen den Bessemerprocess liegen sollte (so gibt z. B. Kuppelwieser an, das Roheisen müsse an Silicium armes weisses Roheisen sein), haben wenigstens auf der Hütte Phönix stets ein ungünstiges Ergebniss geliefert, indem dann der Ofen zu kalt ging; d. h. er erforderte einen die erzielte Ersparniss überwiegenden Mehrverbrauch an Gas. Das Spiegeleisen ist seines Mangangehaltes wegen, der auch hier als ein eine leicht flüssige Schlacke bildender Bestandtheil nicht entbehrt werden kann, erforderlich. Die Dauer einer Hitze betrug auf der Hütte Phönix etwa 8 bis 9 Stunden. Der Einsatz bestand meist aus etwa 400 Kilogrm. grauem Roheisen, 150 Kilogrm. Spiegeleisen, 1500 Kilogrm. Stahlabfällen und etwa 25 bis 50 Kilogrm. Schmiedeeisenabfällen sowie zuletzt noch etwa 20 bis 40 Kilogrm. Spiegeleisen

1) Der Stahlprocess im Siemens-Martinofen; von M. Jungck, Lehrer an der Oberrealschule in Gleiwitz. Programmschrift. 20 S. in 4. Preis 3 M. (Gleiwitz 1884.) Vom Verfasser gef. eingeschickt.

zum Garmachen. — Jungck untersuchte zwei Processe und zwar einen normal und einen mangelhaft verlaufenden. Als Einsatz wurde Spiegeleisen, englisches graues Roheisen (Maryport) und in der Hütte Phönix selbst erzeugtes Bessemerroheisen verwendet. Eine grössere Durchschnittsprobe derselben hatte folgende Zusammensetzung:

	Bessemerroheisen	Engl. Roheisen
Graphit	3,09	3,45
Geb. Kohlenstoff . .	0,97	0,71
Mangan	2,55	0,12
Silicium	1,59	2,37
Phosphor	0,116	0,059
Kupfer	0,249	Spur
Schwefel	0,018	Spur
Somit Eisen . . .	91,417	93,291

Die als weiterer Einsatz verwendeten Bessemerstahlschienen-Abfälle hatten im Durchschnitte 0,4 Proc. Kohlenstoff, 0,26 Proc. Silicium (0,12 bis 0,32) und 0,1 Proc. Phosphor, ebenso viel etwa der Kopf der Kopfschienen, während eine gelegentliche Analyse von deren Fuss und Steg 0,07 Proc. Mangan, 0,17 Proc. Silicium, 0,12 Proc. Schwefel, 0,09 Proc. Kupfer, 0,29 Proc. Phosphor und 0,08 Proc. Kohlenstoff ergab. Doch kann diese Analyse wie die obigen nur als eine ungefähre für die folgenden beiden Processe bezeichnet werden. — Beim ersten Verfahren wurden um 3 Uhr Morgens 300 Kilogrm. Bessemerroheisen, 100 Kilogrm. Maryport und 150 Kilogrm. Spiegeleisen eingesetzt. Nach 45 Minuten war die Masse geschmolzen und erhielt nun:

2 Sätze	von je	350	Kilogrm.	Bessemerschienenenden,
1 Satz	„ „	300	„	Bessemerkopfschienen,
5 Sätze	„ „	300	„	Bessemerschienenenden,
1 Satz	„ „	300	„	Bessemerkopfschienen,
2 Sätze	„ „	250	„	Bessemerschienenenden.

Es folgte dann um 11 Uhr 40 Minuten ein Zusatz von 115 Kilogrm. Spiegeleisen, worauf der Stahl die diesmal gewünschte Härte (gerade 5 der steirischen Skala) besass und abgestochen wurde. Die obigen Sätze gebrauchten je etwa 45 Minuten zum Einschmelzen und Durcharbeiten. Der erhaltene Stahl entsprach bei den damit angestellten Proben den Anforderungen eines guten Martinstahles vollkommen. Seine Zusammensetzung war folgende:

Mangan	0,304
Kohlenstoff	0,336
Silicium	0,035
Phosphor	0,160
Schwefel	0,006
Somit Eisen (mit einer Spur Kupfer) . .	99,159

Auffallend ist der sehr geringe Siliciumgehalt. Derselbe zeichnet den Martinstahl überhaupt vor den anderen Stahlsorten so sehr aus, dass er gerade als Erkennungsmittel des ersteren bezeichnet werden kann. Im Ganzen kamen nach den obigen Analysen in den Einsätzen etwa 17,7 Kilogrm. Silicium in das Stahlbad, während der abfliessende Stahl

nur noch 1,38 Kilogrm. enthielt. Es sind also etwa $^{12}/_{13}$ des gesammten Siliciums verschlackt worden. Rechnen wir bei dem eingeschmolzenen Roh- und Spiegeleisen durchschnittlich 4 Proc. Kohlenstoff (eine Probe des letzteren gab sogar 4,35 Proc.), für die Stahlabfälle 0,4 und für die betreffenden Stege 0,1 Proc., so kamen in den Ofen 38,9 Kilogrm. Kohlenstoff, im Stahle blieben 13,3 Kilogrm., so dass 25,6 Kilogrm. oxydirt wurden. Der hohe Phosphorgehalt stammt aus den Bessemerkopfschienen. Die ablaufende Schlacke[1]) hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	50,18
Phosphorsäure	0,020
Schwefel	0,014
Eisenoxydul	25,75
Thonerde	2,61
Manganoxydul	20,44
Kalk	0,62
Magnesia	0,17
	99,804

Schwefel und Phosphor wurden somit fast gar nicht abgeschieden; doch ist vom Schwefel auch nur wenig im Stahle zurückgeblieben, weil man Schwefel haltige Rohstoffe möglichst vermeidet (vgl. S. 33). Beim folgenden Processe ging der Ofen zu kalt, obgleich sehr viel Gas verbrannt wurde. Der Ofen war 7 Uhr früh mit 350 Kilogrm. Ruhrorter grauem Bessemerroheisen, 150 Kilogrm. Spiegeleisen und 100 Kilogrm. englischem Eisen beschickt. Nach dem Einschmelzen erhielt der Ofen bis 2 Uhr 10 Minuten alle 30 bis 40 Minuten einen neuen Einsatz und zwar der Reihe nach:

2 Sätze	von je 350	Kilogrm.	Bessemerabfälle,
1 Satz	„ „ 300	„	Puddelstahlabfälle,
4 Sätze	„ „ 300	„	Bessemer- u. Martinstahlschienenenden,
2 Sätze	„ „ 250	„	desgleichen.

Zum Schlusse wurde das entkohlte Bad mit 125 Kilogrm. Spiegeleisen versetzt, darauf eine Probe vom Bade genommen, ausgeschmiedet und durch Eintauchen in Wasser gehärtet. Da aber der Stahl zu weich war, so wurden noch 40 Kilogrm. Spiegeleisen und nach einer zweiten abermals zu weichen Probe weitere 10 Kilogrm. Spiegeleisen zugesetzt, worauf der Stahl die richtige Härte (3 nach der steirischen Skala, nach dem ersten Einsatze war er eine weiche 6, nach dem zweiten eine harte 5) besass, worauf um 2 Uhr 40 Minuten abgestochen wurde. Eine angesaugte Durchschnittsprobe des zugeführten Generatorgases hatte, nach dem von Stöckmann[2]) angegebenen Verfahren untersucht, folgende Zusammensetzung:

1) Bemerkenswerth ist das starke Steigen der Schlacke beim Abkühlen. Eine mit Schlacken gefüllte Form gleicht einem kleinen Vulkane, aus dem beständig flüssige Schlacke von Gasblasen gefolgt, welche mit blauer Flamme an der Luft verbrennen und also wohl aus Kohlenoxyd bestehen, herausströmt. Es muss also die flüssige Schlacke Kohlenoxyd in bedeutender Menge absorbiren.

2) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 224.

	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.
Stickstoff	61,49	64,83
Kohlensäure	4,45	7,36
Kohlenoxyd	23,24	24,50
Kohlenwasserstoffe	2,07	1,24
Wasserstoff	6,49	0,55
Wasserdampf	2,26	1,52

Das Gas enthielt noch 13,61 Gew.-Proc. Russ und Asche und 0,9 Proc. Theer. Da somit neben 13,61 Proc. Staub und Russ nur etwa 27 Proc. Wärme erzeugende Bestandtheile im Gase vorhanden waren, so ist die Abnahme der Temperatur im Ofen erklärlich. Die abziehenden Gase enthielten 0,13 Proc. Asche und Russ, während der Theer völlig verbrannt war; die gasförmigen Bestandtheile enthielten:

	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.
Stickstoff	68,17	65,74
Kohlensäure	12,76	19,33
Kohlenoxyd	1,73	1,66
Wasserstoff	0,78	0,05
Sauerstoff	6,05	6,66
Wasserdampf	10,51	6,57

Das Vorkommen von Sauerstoff neben Kohlenoxyd und Wasserstoff erklärt sich daraus, dass während 2 Stunden eine sogen. Durchschnittsprobe angesaugt war. Im Vorwärmofen wird mit oxydirender Flamme gearbeitet, weil diese mehr Hitze gibt, also weniger Gas braucht als die reducirende. Die hier bis zu starker Rothglut vorgewärmten Eisenstücke haben daher stets eine dicke Glühspanschicht, welche zugleich mit dem in den Gasen des Stahlofens zuweilen vorkommenden freien Sauerstoffe dazu dient, den Kohlenstoffgehalt des Stahlbades zu oxydiren, und der Siemens-Martin'schen Stahlerzeugungsmethode den Charakter eines sehr verlangsamten Puddelprocesses verleiht, welcher aber in sehr starker Hitze und bei stets geschmolzenen Massen vor sich geht und daher in seinen Apparaten und Behandlungen besonders am Schlusse stark an das Verfahren bei der Erzeugung von Tiegelgussstahl und beim Bessemern erinnert.

R. M. Daelen[1]) bespricht die Fortschritte in der Darstellung von Flusseisen und Flussstahl durch das Herdschmelzverfahren, speciell die Oefen von Prochaska (vgl. J. 1883. 99).

Für Puddel-, Schweiss- und Schmelzöfen will J. Henderson[2]) statt der Siemens'schen Regenerativfeuerung den Generator *A* (Fig. 8 und 9 S. 107) möglichst nahe an den Flammofen *C* mit ebenem Drehherde *V* stellen. Die durch Trichter *a* aufgegebene Kohle gelangt zuerst in einen eisernen Cylinder *r* und wird hier entgast; die Gase durchdringen die Kohle nach unten und gelangen mit den Generatorgasen in den Abzug *B*. Die Verbrennungsluft wird dem Generator durch das Rohr *h* und die Düsen *i* zugeführt und zwar mittels einer

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *641.
2) Engineering Min. Journ. 36 S. *285; Dingl. polyt. Journ. 253 S. *117.

Balancier-Gebläsemaschine bei *N*, von welcher der Wind, nachdem derselbe den Windregulator *P* durchzogen hat, mittels des Rohres *y* zum Generator gelangt. Die Brennmaterialasche wird durch Zuschlag einer entsprechenden Menge von Kalk geschmolzen und bei *d* abgezogen. Die Generatorgase mischen sich in dem Kanale *B* innig mit senkrecht

Fig. 8.

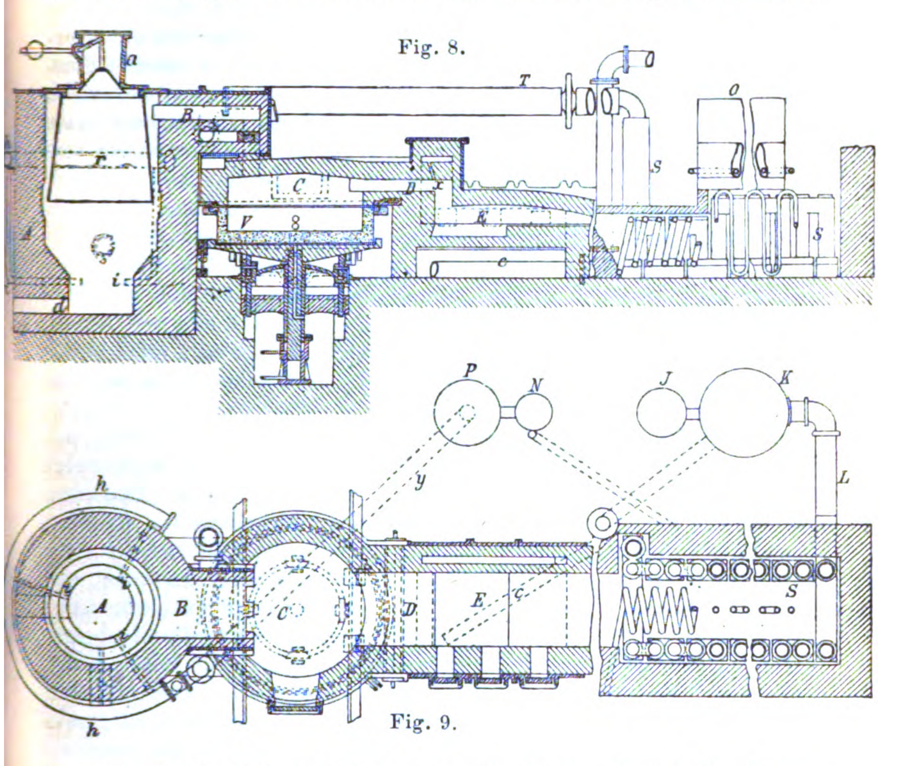


Fig. 9.

darauf treffenden heissen Luftströmen und gelangen dann in den Flammofen *C*. Die betreffende Gebläseluft gelangt von der Balancier-Gebläsemaschine *J* nach dem Windregulator *K* und dann in das Rohr *L*. Von hier wird die Luft durch die Winderhitzungsrohre *S* geführt, welche zur Seite des Feuerkanales des Dampfkessels *O* angeordnet sind. Das Rohr *S* mündet in das mit Wärmeschutzmaterial umgebene und nach dem Kanale *B* führende Rohr *T*. Durch eine derartige Luftvertheilung hat es der Arbeiter in der Hand, im Ofen *C* eine neutrale, eine oxydirende oder eine reducirende Flamme zu erzeugen. In den beiden ersten Fällen gelangen die Abgase ohne weiteres durch den Fuchs *D* in den Vorherd *E* und hier unter den Dampfkessel *O*. Im Falle noch unverbrannte Gase in den Abzugsgasen vorhanden sind, wird bei *x* erhitzte Luft in den Kanal *D* eingeblasen; dieselbe wird durch das Rohr *c* aus dem Rohre *T* entnommen und in den Seitenwänden des Herdes *E* er-

hitzt. Der Herd *V* ruht auf einer Drehscheibe, welche durch Wasserdruck gehoben und gesenkt werden kann. Die Abdichtung des Herdes gegen den festen Ofenkörper wird durch einen Sandverschluss bewirkt. Der Herd macht in der Minute 3 bis 4 Umdrehungen. Die Drehscheibe des Herdes ruht auf einem Zapfen des Hebekolbens, so dass, wenn dieser gesenkt wird, bis die Drehscheibe auf 4 Rädern ruht, diese zur Seite gezogen werden kann. — Ein derartiger Ofen mit einem Fassungsvermögen des Herdes von 2,5 Tonnen ist in Belle-Fonte in Betrieb genommen worden und sollte mit einer Siemens'schen Regenerativanlage in Vergleich gestellt werden. Der Henderson'sche Ofen bedurfte zum Anzünden, Anblasen und Begichten mit Gaskohle bis zum Punkte, wo der Boden des Herdes hergestellt werden konnte, 16 Stunden. Die Herstellung des Bodens, das Einschmelzen des Einsatzes und das Abstechen nahmen dann noch 28 Stunden in Anspruch. Der Siemens'sche Regenerativofen dagegen brauchte allein zur Anheizung 48 Stunden, dann noch 48 bis 72 Stunden zur Herstellung des Bodens. Um nun eine Post, bestehend aus 50 Proc. Roheisen, 50 Proc. Schmiedeeisen und Abfall, in einen niedrig gekohlten Stahl zu verwandeln, bedarf man noch 11 bis 12 Stunden. Der Abbrand beim Henderson'schen Ofen soll nur 6 Proc. betragen.

O. Springer[1]) in Hermannshütte (*D. R. P. Nr. 25368) versieht seinen mit Siemens'scher Regenerativfeuerung arbeitenden Gaspuddelofen, entsprechend der umwechselbaren Flammenführung, mit zwei Vorschmelzherden und einem Arbeitsherde. Die Vorschmelzherde sind muldenartig vertieft, die Sohle derselben wird je nach Bedürfniss aus gepochtem Kalkstein, Eisenerz, Garschlacke o. dgl. eingestampft. Gegen den Arbeitsherd hin sind die Vorschmelzherde durch Feuerbrücken abgeschlossen; dieselben besitzen rinnenförmige Aussparungen, welche während des Schmelzens durch Garschlacke o. dgl. geschlossen erhalten werden. Die Roheisenposten werden in die Vorschmelzherde eingesetzt, worin sie geschmolzen und nach Erforderniss bis zu einer beliebigen Grenze gefeint werden. Das Schmelzen geschieht mittels Generatorgase, welche durch die Gaszuleitungskanäle einmal von rechts und das andere Mal von links in den Ofen treten (vgl. J. 1883. 95).

Bei der Gasfeuerung für Puddel-, Schweiss- und Schmelzöfen von H. Eckardt in Dortmund (*D. R. P. Nr. 23526) liegt unmittelbar unter dem Herde der mit Schaulöchern *x* versehene Generator *a* (Fig. 10 u. 11 S. 109), welcher durch zwei mittels Schieber c, c_1 abschliessbare Kanäle b, b_1 mit dem Herdraume in Verbindung steht. Seitlich neben dem Generator *a* liegen ebenfalls unter der Hüttensohle die Regeneratorkammern d, d_1, welche mit dem bekannten Füllmauerwerk ausgesetzt sind und von welchen einerseits die Kanäle h, h_1 nach dem Herdraume, andererseits die Kanäle f, f_1 nach einer Wechselklappe *e* bezieh. dem Essenkanale *g* führen. Die Kanäle h, h_1 münden über den Gas-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *119.

kanälen b, b_1 in den Herdraum. Der obere Stutzen der Wechselklappe e kann mittels eines Tellerventiles k mehr oder weniger geöffnet werden, so dass Luft von aussen eintreten kann und durch die seitlichen Stutzen zu der Wärmekammer links oder rechts gelangt, während der untere Stutzen die ausgenützten Verbrennungsprodukte zur Esse abführt. Denkt man sich nun den Schieber c des Kanales b geschlossen und die Wechselklappe e so gestellt, dass Luft durch k in den Regenerator d_1 gelangt, so saugt der Essenzug die im Generator a entwickelten Gase durch b_1 und Luft durch k, d_1, h_1 in den Herdraum; hier vermischen sich Gas und Luft, verbrennen und ziehen dann mit hoher Temperatur, da der Schieber c nach dem Generator geschlossen ist, durch Kanal h, Kammer d, Kanal f, unter der Wechselklappe e in den Essenkanal g. Dabei geben die Verbrennungsgase ihre Wärme an das Füllmauerwerk in der Kammer d ab, bis dies rothglühend ist. Schliesst man nun den Schieber c_1, öffnet c und stellt die Klappe e um, so nehmen Gas und Luft den umgekehrten Weg, d. h. die Generatorgase gehen durch b in die Höhe, treffen im Herde mit der durch k, e, f, d, h gesaugten hoch erhitzten Luft zusammen, verbrennen und durchziehen dann den Regenerator d_1 und entweichen zur Esse. Man sieht also, dass abwechselnd bald die eine, bald die andere Regeneratorkammer vorgewärmt wird. Die Umstellung geschieht je nachdem alle 10 bis 20 Minuten. Das Beschicken des Generators erfolgt an der hinteren Seite des Ofens, so dass die Arbeiten am Herde, sowie das Zustellen und Abstechen vorn nicht behindert werden.

Fig. 10.

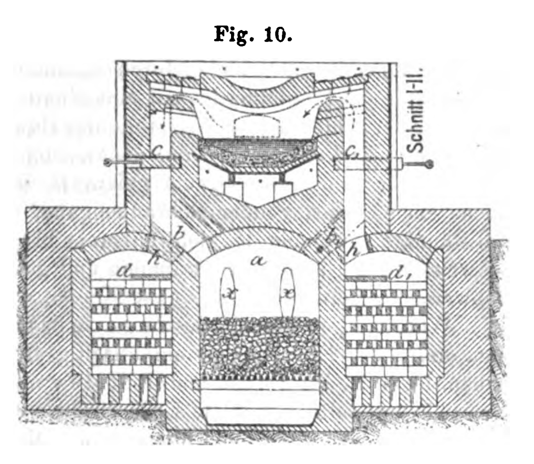
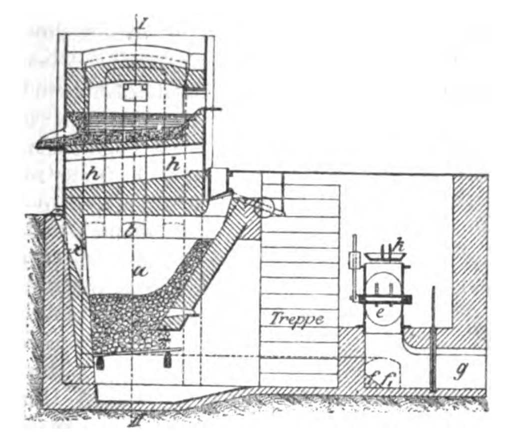


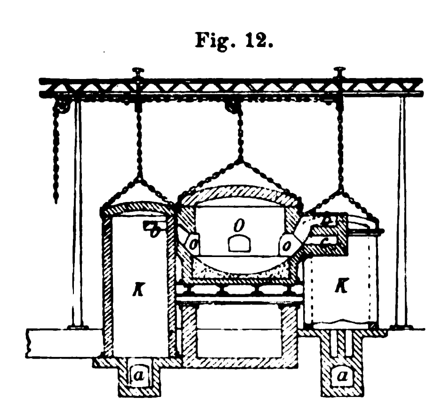
Fig. 11.



J. Burch in Stockport und Russell Allen in Manchester (*D. R.P. Nr. 24 167) haben einen ununterbrochen wirkenden Puddel- oder Feinofen angegeben, bei welchem in Richtung der Längsachse hinter einander eine Rostfeuerung, ein Puddelherd und ein Schweissraum liegen; die beiden ersten Abtheilungen sind mit einander verbunden und werden mittels Zahngetriebe und unrunder Scheiben in eine Schaukelbewegung senkrecht zur Längsachse versetzt; der Schweissraum dreht sich dagegen vollständig. In dem Puddelraume sind hinter einander schiefe Ebenen angeordnet, welche durch besondere Abschrägungen an den Längsseiten des Puddelherdes mit einander in Verbindung stehen. Macht demnach der Puddelherd die schaukelnde Bewegung, so fliesst das flüssige Roheisen in Zickzacklinien von einer schiefen Ebene zur anderen, bis es zuletzt in den Schweissraum gelangt. In diesem befindet sich ein nach innen vorspringender Schraubengang, in welchem das Eisen bei vollständiger Drehung des Schweissofens bis zum Ausgange rollt; dabei schweissen die Eisentheile zusammen und gelangen als Luppe aus dem Schweissofen heraus.

Während gewöhnlich die Regeneratorkammern der Flammöfen unter der Erde liegen, um allseitig freien Zutritt zu letzteren zu haben, legen F. W. Dick und J. Riley in Glasgow (Engl. P. 1883, Nr. 1157) dieselben über die Erde direkt auf der Hüttensohle oder auf Säulen, so dass sie den Ofen überragen. Die Skizze (Fig. 12) zeigt die erstere Anordnung; dabei sind die 4 Kammern *K*, zwei für die Luft und zwei für das Gas, gleichmässig um den Ofen *O* vertheilt. Jede Kammer besteht aus einem äusseren Eisencylinder mit feuerfestem Futter und Ziegelausfüllung. Durch die Kanäle *a* wird den Kammern Gas und Luft zugeführt; letztere erhitzen sich in denselben, vereinigen sich in den Kanälen *b* und *c* und treten dann zusammen in den Arbeitsherd *O*. Die verbrannten Gase verlassen die Kammern durch besondere Kanäle. Der Herd besitzt zwischen den Kanälen *o*, durch welche die Gase ein- bezieh. austreten, zwei Arbeitsöffnungen. Um die Kammern und den Ofen leicht reinigen und ausbessern zu können, sind die Gewölbe an Ketten aufgehängt und abnehmbar; sie haben in diesem Falle die Einrichtung der bekannten abhebbaren Fuchsgewölbe. Liegen die Kammern über der Hüttensohle, so sind die Verbindungskanäle mit dem Ofen am Boden der ersteren angebracht.

Fig. 12.



J. G. Danks[1]) gibt einen geschichtlichen Ueberblick des mechanischen Puddelns in Drehöfen. — J. Imray (Engl. P. 1883. Nr. 1619) will zur Kühlung des Puddelherdes die Herdseiten aus Gusseisenkästen herstellen, durch welche Wasser fliesst.

Zur Erzeugung von Flusseisen lässt W. Chipman in New-York (*D. R. P. Nr. 23 206) auf die Oberfläche des in einem Herdofen befindlichen Roheisenbades einen Heissluftstrahl einwirken. Dabei wird das Metall bis zu einem beliebigen Grade entkohlt und dann in flüssigem Zustande abgestochen. Chipman schlägt für seinen Ofen Gasfeuerung vor, so dass das Gas mit der heissen Luft zusammen in den Ofen geführt wird.

C. Larsson[2]) führte Versuche aus über den Einfluss des Mangans beim Eisenfrischen im Herde. Darnach erschweren selbst sehr geringe Mengen Mangan den Herdgang sehr bedeutend. Mechanisch beigemengte Schlacke macht solches Eisen zu Hufeisen u. s. w. ganz untauglich, auch ist dasselbe gewöhnlich von ungleichmässiger Härte. Die Frischseite der Luppe ist oft etwas härter wie die Bodenseite. Die härteren Luppentheile abzuschlagen ist auch unausführbar, da sie ebenso im Innern vorkommen. Veränderte Herdzustellung hilft in dieser Beziehung wenig, denn ein wärmerer, mehr reducirender Gang erschwert das ohnehin mühsame Rohaufbrechen, während ein kühlerer, oxydirender Herdgang die Schlacken gegen Ende der Operation basischer macht. Uebersteigt der Mangangehalt den halben Siliciumgehalt nicht, so kann man jenen entfernen, indem die weisse Schlacke roth und weniger basisch wird. Auffallend dabei ist, dass die Schlacke nicht leichtflüssig wird. Während des Roheisenschmelzens und des ersten Rohaufbrechens oxydirt sich nämlich Silicium und Mangan neben etwas Eisen, wodurch die Schlacke ihre auffallende Rothfarbe und Leichtflüssigkeit erhält. Nach Entfernung des Mangans oxydirt sich mehr Eisen, die Schlacke wird leichter; aber ihr Eisengehalt wird bei einigermaassen kieselhaltigem Roheisen nicht so hoch, dass sie dickflüssig wird, bevor sie auf den Kohlenstoff des Roheisens oxydirend einzuwirken beginnt, indem das Kochen eintritt und mit roher Schlacke heftig und anhaltend verläuft. Nach dem Kochen erhöht sich der Eisengehalt der Schlacke in überraschendem Grade, wobei das Mangan den Sauerstoffübergang aus der Gebläseluft in das Eisen zu begünstigen scheint. Die basischen Mangansilicate sind nämlich selbst bei gewöhnlicher Temperatur geneigt, durch die Lufteinwirkung das Manganoxydul höher zu oxydiren. So überzieht sich die graurothe Bruchfläche des Tephroites an der Luft bald mit dem dunkeln Anflug einer höheren Manganoxydation. Das Mineral ist zwar ein einfaches Silicat, aber auch geringere basische Silicate lassen bei Schmelzwärme ihren Mangangehalt höher oxydiren. Die Annahme liegt deshalb nahe, dass das Manganoxydul in den Herdschlacken durch den Sauerstoff der Gebläseluft oxydirt, durch metallisches Eisen augenblick-

1) Engineering Min. Journ. 36 S. 130; Dingl. polyt. Journ. 253 S. 120.
2) Wermländske Bergsmannaför. Ann. 1883; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 369.

lich wieder zu Oydul reducirt und dann von Neuem oxydirt wird. Auch vor dem Kochen kann dies der Fall sein, obgleich die Manganeinwirkung in dieser Beziehung sich da nicht sichtbar geltend machen kann, denn, sobald der Eisenoxydulgehalt der Schlacke gross genug ist, damit diese auf den Kohlenstoff des Roheisens frischend einwirken kann, was bei der hier vorhandenen Temperatur erst der Fall ist, wenn Silicium und Mangan verschlackt sind, beginnt das Kochen und während desselben nimmt der Kohlenstoff den Sauerstoff aus der Schlacke mindestens ebenso schnell auf wie aus der Gebläseluft. — Beim Stahlpuddeln, wo bekanntlich ein bestimmter Mangangehalt zur Erzielung einer rohen und schnellflüssigen Schlacke erwünscht, ist das Verhältniss nicht vollständig dasselbe, denn hier bricht man das Frischen ab, bevor aller Kohlenstoff entfernt ist, und setzt das Metall während des Luppenmachens einer reducirenden Flamme aus; diese beiden Umstände hindern die Bildung von Eisenoxydul im Ueberschuss.

Um die Unterschiede in der Schlackenzusammensetzung zu beleuchten, mögen die folgenden Analysen dienen. Beide Proben stammen von Roheisen mit 0,52 Proc. Silicium und 0,05 Proc. Mangan; die Probe *B* hatte 0,40 Proc. Manganzusatz erhalten. Die Schlacke *A* war sehr dünnflüssig und etwas roth; *B* dagegen äusserst weiss, dickflüssig und etwas von metallischem Eisen verunreinigt.

	A	*B*
SiO_2 . . .	9,56	4,20
Fe_2O_3 . . .	12,22	13,52
FeO . . .	76,14	78,34
MnO . . .	0,46	3,22
	98,38	99,28

Aus allen diesen Gründen dürfte man das Manganmetall mit Recht als ein wirkliches Gift für einen guten Herdgang bezeichnen können. In einem ganz guten Frischroheisen darf der Mangangehalt unter keinen Umständen 0,10 bis 0,15 Proc. übersteigen.

Ueber die Schweissbarkeit des Eisens wurden von einer Commission des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses Untersuchungen angestellt, über welche E. P. Böhme[1]) berichtet. 15 Stäbe Flusseisen der Gutehoffnungshütte mit 0,099 bis 0,212 Proc. Kohlenstoff ergaben eine Zugfestigkeit:

Für das weiche ungeschweisste Flusseisen = 45,4 k/qmm
„ „ härtere „ „ = 50,7
„ „ weiche geschweisste „ = 32,2
„ „ härtere „ „ = 29,4

Puddelschweisseisen der Königs- und Laurahütte in Schlesien enthielt 0,02 bis 0,1 Proc. Kohlenstoff. Zur leichteren Vergleichung der Eigenschaften der untersuchten Eisensorten sind die Hauptresultate der Versuche in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

1) Verhandl. des Vereins f. Gewerbfl. 1883 S. 146.

Eigenschaften	Härteres Flusseisen		Weicheres Flusseisen		Schlesisches Schweisseisen	
	Unge-schweisst	Ge-schweisst	Unge-schweisst	Ge-schweisst	Unge-schweisst	Ge-schweisst
Zugfestigkeit k/qmm . .	50,7	29,4	45,4	32,2	40,7	33,1
Dehnung in Procent, bezogen:						
1) auf 100 Millim., je 50 Millim. zu beiden Seiten der Bruchstelle . . .	24,6	3,7	29,9	5,8	26,1	8,1
2) auf 200 Millim., je 100 Millim. zu beiden Seiten der Bruchstelle . . .	20,8	3,2	25,1	5,1	22,2	7,7
Querschnittsverminderung in Procent des ursprünglichen Querschnittes . .	34,9	4,5	44,7	10,5	39,5	14,0

Daraus ist zu ersehen, dass das untersuchte schlesische Schweisseisen beiden Sorten Flusseisen an Festigkeit nachsteht, während seine Zähigkeit grösser als die des härteren, aber geringer als die des weichen Flusseisens ist. Die Schweissfähigkeit ist aber beim Schweisseisen weitaus grösser als bei beiden Sorten Flusseisen. Weiterhin folgert die Commission aus den angestellten Proben, dass eine durch Schweissung hergestellte Verbindung auch bei der grössten Sorgfalt des Schmiedes unzuverlässig ist, weshalb Schweissstellen überall da zu vermeiden sind, wo das Eisen auf Zugfestigkeit in Anspruch genommen wird.

Nach einem Berichte von H. Wedding[1]) wurden nun 6 der so geprüften Eisenstücke analysirt. Da die untersuchten Proben als Vertreter der chemischen Zusammensetzung der ganzen Gruppe gleichartiger Eisenstücke angesehen werden können, so sind in nachstehender Tabelle (S. 114) die den eigentlichen Werth der betreffenden Eisenart darstellenden Durchschnittsziffern über den Linien hinzugefügt worden. Dieselben stellen bei Nr. 1, 2 und 4 den Durchschnitt von je 6, bei Nr. 3 und 6 den Durchschnitt von je 9 Einzeluntersuchungen dar. Bei Nr. 5 konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob der Stab geschweisst war oder nicht. Werden vorstehende Folgerungen mit der chemischen Zusammensetzung in Verbindung gebracht, so ergibt sich zuvörderst der Schluss, dass die molekulare Anordnung des Eisens einen weit grösseren Einfluss auf die Schweissbarkeit hat als der Kohlenstoffgehalt. Keine der Eisensorten ist Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt erst mit 0,6 Proc. beginnt; alle sind vielmehr Schmiedeisen im eigentlichen Sinne des Wortes; aber das weiche schlesische Schwefeleisen Nr. 4 bis 6 hat selbst in seiner am wenigsten gekohlten Sorte mehr Kohlenstoff als die härtere (bei der Sendung als Stahl) bezeichnete Art des Flusseisens. Soweit die wenigen Analysen einen allgemeinen Schluss überhaupt ge-

1) Mittheil a. d. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1883 S. 70.

Laufende Nummer	Material und Beschaffenheit	Chemische Zusammensetzung: Silicium	Phosphor	Kohlenstoff	Mangan	Ursprüngl. Querschnitt: Flächeninhalt qmm	Markenabstand mm	Belastung k auf 1 qmm: Anfang des Streckens	Bruchgrenze	Bruchquerschnitt: Flächeninhalt qmm	Mittl. Entfernung d. Bruchstelle v. d. nächst. Endmarke mm	Verlängerung, bezogen auf eine Länge von 200 mm je 100 mm von Bruchstelle Proc.	100 mm je 50 mm von Bruchstelle Proc.	Querschnitts-Verminderung Proc	Angaben über das Aussehen der Bruchfläche	Oberfläche nach dem Bruche
1	Härteres Flammofen-Flusseisen von Oberhausen, ungeschweisst.	0,017	0,112	0,212 0,205	0,38	251,7	260	28,1 27,8	50,7 49,1	174,4	75	20,8 20,5	24,6 21,5	34,9 30,7	Am Rande eine etwa 4 qmm grosse Blase; feinkörn., strahl.	In der Nähe der Bruchstelle mehrere Querrisse.
2	Weiches Flammofen-Flusseisen von Oberhausen, ungeschweisst.	0,023	0,093	0,116 0,099	0,20	257,3	100	25,6 27,2	45,4 47,0	132,7	23	25,1 —	29,9 28,0	44,7 48,4	Randbruch; amorph, viele kleinere und grössere Blasen; strahlig nach der Mitte zu.	In der Nähe der Bruchstelle mehrere flache Querrisse.
3	Weiches Flammofen-Flusseisen von Oberhausen, geschweisst.	0,019	0,132	0,108 0,128	0,24	257,3	200	26,4	32,2 41,6	229,7	50	5,1 11,4	5,8 12,1	10,5 10,7	Fast gleichmäss., ziemlich eben, krystallinisch.	In der Nähe der Bruchstelle mehrere kurze, aber ziemlich tiefe Querrisse.
4	Gewöhnliches schlesisches Handelseisen (Schweisseisen) von Königs- und Laura-Hütte, ungeschweisst.	0,17	0,05	0,26	0,04	254,5	250	22,8 22,6	40,7 40,6	134,8	65	22,2 24,9	26,2 30,7	39,5 47,0	Sehnig; am Rande zwei etwa 1 mm grosse Krystallnester, uneben, einzelne Risse.	Krispelig. In der Nähe der Bruchstelle einige ziemlich tief gehende Längsrisse.
5	Desgleichen, geschweisst oder ungeschweisst.	0,16	0,02	0,37	0,12	265,9	280	23,1 24,5	33,1 41,0	219,0	95	7,7 13,2	8,7 13,6	14,0 17,6	Grösstentheils grob krystallin., eine am Rande gelegene Stelle amorph; tiefer Riss nahe am Kerne.	Sehr krispelig u. blasig, besonders in der Nähe der Bruchstelle; mehrere Längs- und Querrisse.
6	Desgleichen, geschweisst.	0,06	0,10	0,33	0,16	263,0	280	23,1 22,5	33,1 25,4	246,1	127	7,7 1,2	8,7 1,5	14,0 6,4	Aussen sehnig, im Kerne ziemlich unreine Schweissstelle.	Die Oberfläche blieb fast unverändert; nur nahe der Bruchstelle etwas krispelig.

statten, nimmt mit dem Siliciumgehalte die Schweissbarkeit zu, mit dem Mangangehalte ab. Dies wird dadurch erklärlich, dass Silicium bei der während der Schweissung stattfindenden Oxydation eine das gebildete Eisenoxydoxydul lösende Schlacke gibt; Mangan dagegen reducirt das Oxydoxydul, ohne eine flüssige Schlacke bilden zu können. Den thatsächlichen Verbrauch an Silicium beim Schweisseisen selbst zeigt ein Vergleich der Analysen Nr. 4 und 6 und gerade der gleiche Gehalt an Silicium von Nr. 4 und 5 lässt darauf schliessen, dass Nr. 5 ungeschweisst war. Bei dem Flusseisen ist eine Abnahme an Silicium nach dem Schweissen nicht nachweisbar und der Schluss mag nicht ungerechtfertigt erscheinen, dass die Modification, in welcher dieses Element im Flusseisen vorhanden ist, den Mangel an Einfluss auf die Schweissbarkeit erklärt.

Während Ledebur[1]), welcher jedoch keine eigenen Versuche ausgeführt hat, annimmt, der Gesammtgehalt an fremden Stoffen in den nicht schweissbaren Eisensorten sei um etwa 70 Proc. höher als in den schweissbaren, ist in den vorliegenden Eisensorten der Gehalt an Silicium, Phosphor, Kohlenstoff und Mangan in dem harten Flusseisen = 0,717, im weichen 0,423, im Schweisseisen 0,52 Proc. Wahrscheinlich fallen alle die schlecht schweissenden Eisensorten, welche die genannte Commission untersuchte, noch in die Ledebur'sche Abtheilung der schweissbaren Eisenarten. Wahrscheinlicher ist durch diese Untersuchungen die von Reiser (J. 1882. 29) ausgesprochene Ansicht geworden, welche der chemischen Constitution nur in so fern einen bedingten Einfluss auf die Schweissbarkeit des Eisens zuschreibt, als dadurch seine molekulare Beschaffenheit, d. h. das Krystallisationsbestreben beeinflusst wird. Hiernach würde es die Krystallisation des aus dem flüssigen Aggregatzustande erkalteten Flusseisens sein, welche die schwierigere Schweissung gegenüber dem teigigen Schweisseisen bedingt. Bevor daher nicht durch weitere Untersuchungen die chemische Zusammensetzung festgestellt ist, welche am besten das Krystallisationsbestreben in hohen Temperaturen zerstört, sollte man Schweissungen beim Flusseisen überhaupt vermeiden.

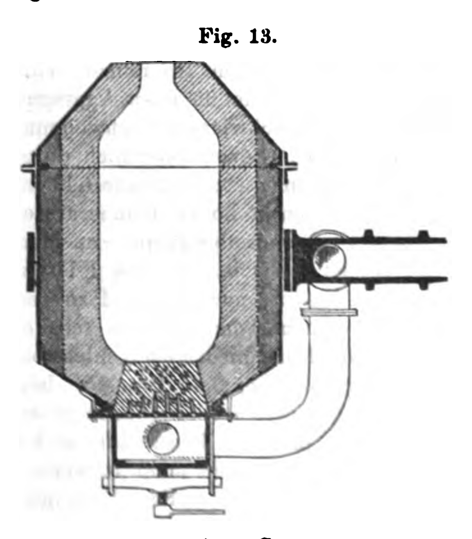
Nach A. F. Hill[2]) und W. Hupfeld[3]) ist dagegen Flusseisen sehr wohl zuverlässig zu schweissen, nur gehört dazu entsprechende Uebung. Geringe Mengen Silicium und Mangan schaden bei Abwesenheit von Phosphor und Schwefel und niedrigem Kohlenstoffgehalte nicht. Steigt aber der Siliciumgehalt über 0,45 Proc., so hört die Schweissbarkeit bald auf, namentlich bei gleichzeitig zunehmendem Kohlenstoffgehalte. Einen Bessemerstahl mit 0,5 Proc. Kohlenstoff, 0,6 Proc. Silicium und 1 Proc. Mangan wird man nicht mehr schweissen können, reinen Kohlenstoffstahl aber schweisst man in Schweden noch mit 1,5 Proc. Kohlenstoff.

1) Glaser's Annal. 1882 S. 179.
2) Americ. Inst. Mining Eng. 11 S. 251; Dingl. polyt. Journ. 252 S. 145.
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. *105.

Die Reinigung des Eisens mit feuchtem Wasserstoff will Ch. Edwards in Paris (Oesterr. P. v. 7. Aug. 1883; Engl. P. 1883. Nr. 3333) in stehenden gusseisernen glasirten Retorten ausführen, welche auf 600 bis 700° erhitzt sind (vgl. J. 1883. 129).

Bessemerprocess. Nach P. v. Tunner[1]) und J. v. Ehrenwerth[2]) ist für kleine Betriebe besonders das zu Avesta in Schweden ausgeführte Bessemerverfahren empfehlenswerth. Diese der Gesellschaft Jern-Contor gehörige Hütte enthält 2 Hochöfen, die Bessemerei 2 Birnen (und 2 Ersatzbirnen), ferner ein Walzwerk zur Erzeugung von Blechen, insbesondere Schiffsblechen, von Röhreneisen, Nageleisen u. dergl. Die gesammte Betriebskraft von etwa 800 bis 900 Pferdekr. liefert der Fluss Dalelfven. Die beiden Hochöfen verarbeiten ausschliesslich die nicht besonders guten Norberger Erze mit etwa 50 Proc. Ausbringen an Eisen. Es werden in jedem Hochofen in einer Woche bei mässig warmem Winde nahezu 80 000 Kilogrm. graues Roheisen mit 528 Kubikm. meist weicher Abfallholzkohle erblasen (also 0,66 Kubikm. für je 100 Kilogrm. Eisen). Das Gebläse besitzt 3 Cylinder von je 1,113 Meter Durchmesser und 1,113 Meter Hub und macht in der Minute 12 bis 18 Doppelspiele. Das gewonnene Roheisen zählt seines Phosphorgehaltes wegen zu den geringeren schwedischen Sorten und wird auch nicht zu Qualitätsstahl, sondern ausschliesslich zu weichem Eisen weiter verarbeitet. Dies geschieht in der unmittelbar an die Hochöfen angebauten Bessemerhütte. Dieselbe enthält für jeden der beiden Hochöfen eine Birne, welche so tief angelegt ist, dass bei wagerechter Lage derselben das Roheisen vom Hochofen direkt einfliessen könnte. Zur Zeit indess wird das Roheisen zunächst in eine Giesspfanne geleitet und gewogen, worauf es erst in die Birne gelangt: aus letzterer kann das fertige Flusseisen dann unmittelbar in die Gussformen gegossen werden. Die Birnen (Fig. 13) sind theils mit senkrechten, theils mit seitlichen Hälsen versehen; ihre Höhe beträgt ungefähr 1,3 bis 1,4 Meter, der Durchmesser nur 1 Meter. Diese geringe Grösse erlaubt es,

Fig. 13.



$^1/_{30}$ n. Gr.

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen, Beil. 1883 S. 99.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 5, 24 und 39.

die Birnenachse frei tragend zu lagern und die Drehung direkt durch einen Mann mittels eines Handrades zu bewirken, dessen Getriebe in ein innen verzahntes, mit der Birnenachse verbundenes Zahnrad eingreift. Sonst ist die Construction die übliche, abgesehen davon, dass die Windleitung statt in der Ebene der Drehungsachse, normal zu derselben vorn an der Ausgussseite in den Windkasten führt und dass der Deckel des letzteren nur durch einen Ueberwurfbügel mit Pressschraube festgehalten wird. Der Birnenboden wird in einem Stücke aus Quarzthonmasse hergestellt und gebrannt; er enthält ungefähr 90 sehr enge (nur 3 bis 3,5 Millim. weite), unter einem Winkel von 45 bis 50⁰ schief aufsteigende Düsen, welche innerhalb eines Kreises von 200 Millim. vertheilt sind. Die Dicke des Bodens beträgt bei 400 Millim. unterem und 300 Millim. oberem Durchmesser blos 200 Millim. — Je nach Bedarf beschickt man die Birne mit 170 bis 765 Kilogrm. Diese geringe Eisenmenge bringt es mit sich, dass fast ohne Unterbrechung Einsatz auf Einsatz verblasen wird. Wenige Minuten nach dem Ausgusse einer Füllung wird bei mittleren und kleineren Einsätzen wieder abgestochen und aufs Neue geblasen. Nur durch das Auswechseln des Bodens oder der ganzen Birne entstehen geringfügige Unterbrechungen, so dass jede Vorwärmung der Birne entbehrt werden kann, selbst beim Einsetzen eines neuen Bodens, was in der Regel nach je 8 Hitzen nöthig wird. Beim Beginne des Blasens zeigt sich wenig Flamme, dagegen ein sehr reichlicher, durch einzelne dicke, schwere Funken gekennzeichneter Funkenwurf. Während der zweiten Periode erscheint eine kräftige helle Flamme mit wenig oder gar keinem Auswurfe. Die dritte Periode endlich, welche nur sehr kurze Dauer hat und mit sehr schwachem Winde vollendet wird, kennzeichnet sich durch auffallende Flammenverminderung gegen das Ende hin und fast völliges Aufhören der Flamme, auch tritt in Folge des geringen Mangangehaltes des Roheisens fast gar keine Rauchentwickelung auf. Im Allgemeinen sind indessen die einzelnen Perioden und besonders die zweite und dritte weniger scharf aus einander zu halten als beim gewöhnlichen Bessemerbetriebe. Nach Beendigung des Blasens wird die Birne gekippt und 0,8 Proc. des Einsatzgewichtes an Ferromangan von 70 Proc. Mangangehalt in kleinen Stückchen kalt eingetragen und nach dem Auflösen desselben die ganze Masse zur Erzielung grösserer Gleichartigkeit mit einer Holzstange durchgerührt, dann nach einigen Minuten, langsam und ohne die Schlacke zurückzuhalten, in die Gussform ausgegossen. Das Metall zeigt sich genügend hitzig und die Schlacke sehr flüssig; nach dem Gusse ist kein Steigen, vielmehr ein nicht unbeträchtliches Setzen wahrzunehmen. — Darnach erscheint dieses Bessemerverfahren als der derzeit billigste Process der indirekten Eisen- und Stahlerzeugung und wohl geeignet, das Puddel- und Frischverfahren in vielen Fällen zu ersetzen. Ob es mit dem Martinisiren wetteifern kann, hängt von dem Preise des Altmetalles ab und wird zur Zeit wohl nicht der Fall sein, zumal dann nicht, wenn der Martinofen direkt mit dem Hochofen verbunden ist und

für jenen die Gichtgase verwendet werden können. Jedenfalls verdient aber das Avestaer Verfahren die grösste Beachtung, zumal wegen seiner Anwendbarkeit auf kleine und mittelgrosse Anlagen, wo das gewöhnliche Bessemer- oder das basische Verfahren seines Grossbetriebes halber nicht vortheilhaft anwendbar ist [1]).

A. Trappen [2]) construirte eine bewegliche Retorte, deren Füllung auf nur 750 Kilogrm. Roheisen berechnet ist. Clapp und Griffiths [3]) eine ebenfalls für kleinere Betriebe bestimmte feststehende Bessemerretorte. — Th. Griffiths in Abergavenny (*D. R. P. Kl. 18 Nr. 26 629) beschreibt Formen an stehenden Bessemeröfen (auch Engl. P. 1883 Nr. 1509).

Der Frischkolben von A. Davy in Sheffield (Engl. P. 1883 Nr. 2514) lässt sich heben oder senken und dann steht die das Metallbad enthaltende Pfanne fest, oder aber der Kolben steht fest, in welchem Falle die Pfanne gehoben und gesenkt werden muss. Dieser Apparat soll jeden Giessereibesitzer in den Stand setzen, auch beliebig grosse Mengen Stahl zu erzeugen, welcher ebenso gut ist wie Tiegelstahl [4]).

W. Schmachtenberg in Hörde (*D. R. P. Nr. 23 309) beschreibt eine Wasserkühlung an Bessemerbirnen [5]); — W. S. Sutherland in Birmingham (*D. R. P. Nr. 24 095) will geschmolzenes Gusseisen dadurch in schmiedbares Eisen verwandeln, dass er in das in einer Birne befindliche Eisen heisse Luft und heisses Kohlenoxyd leitet [6]).

Bekanntlich darf der Siliciumgehalt des Roheisens beim Verblasen desselben in sauren Birnen eine gewisse Höhe nicht überschreiten, da sonst die Wärmeentwickelung zu gross und damit auch die Haltbarkeit des Birnenfutters zu gering wird. W. R. Jones in Braddock, Penn., schlägt deshalb (Amerik. P. Nr. 287 687) vor, nöthigenfalls Dampf in das Eisenbad zu leiten und dieses dadurch abzukühlen. Unter diesen Umständen brauchte der Hochofenbetrieb keine Rücksicht mehr auf den Bessemerbetrieb zu nehmen, könnte vielmehr beliebig silicirtes Roheisen herstellen und dadurch auf einen geringen Schwefelgehalt hinzielen.

Entphosphorung. Zur Entphosphorung von Eisenerzen schlagen A. zur Hellen in Dortmund und H. Stahlschmidt in Siegen (*D. R. P. Nr. 24 105) vor, das Phosphorsäure enthaltende Eisenerz in den Röstofen mit Kohle in abwechselnden Lagen aufzuschichten und zu rösten. Dabei soll der Kohlenstoff unter Bildung von Kohlenoxyd die Phosphorsäure zu Phosphor reduciren. Leitet man nun in den unteren Theil des Röstofens Chlorwasserstoffgas ein, so zersetzt sich dieses und der entstehende Wasserstoff verbindet sich mit dem Phosphor zu

1) Vgl. die Analysen von Dalerus J. 1883. 127.
2) Stahl und Eisen 1884 S. 524.
3) Stahl und Eisen 1884 S. *410.
4) Engineer 57 S. *199.
5) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *360.
6) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *483.

Phosphorwasserstoff, während ein Theil des Eisens von dem frei werdenden Chlore in Chloreisen übergeführt wird.

P. Keil in Kattowitz (*D. R. P. Nr. 23244) wendet zum Entphosphoren des Roheisens folgendes Verfahren an: Phosphor haltiges Roheisen wird granulirt oder in dünne Scheiben oder überhaupt in kleine Stücke zertheilt, mit kohlensauren Alkalien (Soda, Potasche u. dergl.) gemeinschaftlich zur Rothglut erhitzt in einem Gefässe oder in einem Herde, dessen Wände aus einem Materiale bestehen, welches durch die erwähnten Salze beim Schmelzen derselben möglichst wenig angegriffen wird, z. B. aus Eisenblech, Gusseisen u. s. w. Sobald die Salze schmelzen und das Eisen rothglühend wird, findet eine starke Entwickelung von Gasen statt, welche beim Entweichen verbrennen. Hierbei wird das Salz im Herde bezieh. Gefässe mittels Krücken fleissig umgerührt, oder es wird mittels bekannter Vorrichtungen ein Schütteln oder Drehen des Herdes oder Gefässes bewirkt. Ist die Reaction beendet, so wird das alkalische Salz durch eine im Boden des Herdes bezieh. Gefässes befindliche Oeffnung abgestochen, das Eisen aber herausgezogen oder ausgestürzt. Mit entsprechender Abänderung ist das Verfahren auch zur Entphosphorung von Schmiedeeisen und Stahl zu verwenden.

Um bei der Entphosphorung in der Bessemerretorte basische Zusätze und Nachblasen entbehren zu können, wird nach C. Stöckmann in Ruhrort (D. R. P. Nr. 27105) das Eisenerz im Hochofen in ein siliciumarmes, 1 bis 3 Proc. Mangan haltendes Roheisen umgewandelt und dieses entweder direkt oder nach vorherigem Umschmelzen in eine heisse, mit Ziegeln oder Masse (wesentlich aus Kalk und Magnesia bestehend) ausgefütterte Retorte oder einen Flammofen abgestochen. Alsdann wird Wind, der in Apparaten so hoch wie möglich erhitzt ist, durchgeblasen, und zwar so lange, bis der Kohlenstoff verbrannt ist, so dass der Phosphor oxydirt und verschlackt. Darauf wird die Schlacke so viel wie möglich entfernt und dann Spiegeleisen oder Ferromangan zugesetzt. Die Anwendung des erhitzten Windes soll den grossen Vortheil haben, dass man ein siliciumarmes Eisen anwenden und doch die erforderliche Hitze erzielen kann.

Zur Herstellung von basischen Ziegeln verwendet Gresler in Düsseldorf (D. R. P. Nr. 24108) Magnesiumsulfat statt des Chlormagnesiums. Zu diesem Zwecke wird die Magnesia todt gebrannt, dann mit einigen Procent schwefelsaurer Magnesia und etwas Wasser gemischt und zu Steinen geformt.

Die basischen Strontianit-Ziegel von C. Stöckmann in Ruhrort (D. R. P. Nr. 24226) werden auf folgende Weise hergestellt: Der rohe oder besser der gebrannte Strontianit wird mit Thon oder Thon haltigem Eisensteine in solchem Verhältnisse gemischt, dass die fertigen Steine bis etwa 10 Proc. Kieselsäure enthalten. Zu dieser Masse wird sodann Theer gesetzt, um mit derselben die Oefen ausfüttern oder Ziegel daraus formen zu können. Die aus der Form kommenden Ziegel werden

aussen mit feinem Thone oder Eisensteinpulver bestäubt, getrocknet und unter allmählichem Anwärmen bei sehr hoher Temperatur in einem Ofen gebrannt, so dass ein Fritten der Masse erfolgt. Durch die Bestäubung bildet sich auf der Ziegeloberfläche eine Glasur, welche den Stein beim Aufbewahren vor dem nachtheiligen Einflusse der Luftfeuchtigkeit schützt. Um bei der wechselnden Zusammensetzung des Strontianits den richtigen Zusatz an Bindemitteln zu finden, werden eine Anzahl Probesteine mit verschiedenen Zusatzmengen von Thon angefertigt und gebrannt. Aus dem Verhalten dieser Probesteine im Brennofen kann man leicht die passendste Zusatzmenge an Thon erkennen (vgl. J. 1883. 117).

A. Brand[1]) empfiehlt das Schmelzen von Eisen in Magnesiatiegeln. In Koks- oder Graphittiegeln nimmt Stahl während des Schmelzens eine beträchtliche Menge von Kohlenstoff und Silicium auf. Im reinen Thontiegel erfolgt unter entsprechender Kohlenstoffabnahme des Stahls eine mässige Siliciumaufnahme. In allen drei Tiegeln nimmt der geschmolzene Stahl aus der Tiegelwandung Schwefel auf.

Ueber die Absonderung der einzelnen Bestandtheile in Bessemerstahlblöcken hat W. Cheever[2]) Versuche, ähnlich denen von Snelus (vgl. J. 1882. 32) angestellt. Der untersuchte Block maass 33 × 33,6 Centim. an der Bruchstelle, welche 61 Centim. über der Bodenfläche des 91 Centim. langen Blockes lag. Die Probespäne wurden von den in einer geraden Linie liegenden Punkten 1, 2, 3 und 4 entnommen, woselbst Löcher von 32 Millim. Durchmesser gebohrt worden waren. Nur 1 liegt nahe dem Mittelpunkt, Nr. 4 in einer der Ecken. Die Ergebnisse der Analyse sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, die Entfernungen der Löcher von den Seitenflächen des Blocks sind dabei in Millimetern angegeben.

	I	II	III	IV
Stellung der Löcher .	133 bis 143	76 bis 95	28 bis 54	6 bis 25
Silicium	0,0269	0,0195	0,0093	0,0279
Phosphor	0,0966	0,0966	0,1000	0,0966
Schwefel	0,0220	0,0130	0,0050	0,0290
Geb. Kohlenstoff . .	0,4900	0,4200	0,3700	0,4500

Block Nr. 2 war 137 Centim. lang und maass 33 × 33 Centim. an der Bruchstelle, welche 76 Centim. über der Bodenfläche lag. Alle Abmessungen gelten bis an die Kanten der 32 Millim. starken Löcher. Der Stahl war sehr weich.

	I	II	III	IV
Stellung der Löcher .	140 bis 159	89 bis 102	38 bis 102	13 bis 19
Silicium	0,015	0,008	0,003	0,013
Phosphor	0,197	0,131	0,082	0,086
Schwefel	0,078	0,059	0,029	0,023
Geb. Kohlenstoff . .	0,100	0,100	0,100	0,090

1) Inaugural-Dissert. 1884. Berlin.
2) Engineering Min. Journ. 38 S. 91.

Knüppel Nr. 1 hatte 152 Millim. im Quadrat und besass drei Versuchslöcher, eins Nr. 1 nahe der Mitte, Nr. 3 nahe an einer Kante und Nr. 2 in der Mitte von Nr. 1 und Nr. 3.

	I	II	III
Stellung der Löcher . .	Mitte	halbwegs	Ecke
Silicium	0,016	0,015	0,015
Phosphor	0,075	0,074	0,081
Schwefel	0,026	0,027	0,028
Geb. Kohlenstoff . . .	0,210	0,230	0,200

Knüppel Nr. 2 maass 178 Millim. Quadrat.

	I	II	III
Stellung der Löcher . .	Mitte	halbwegs	Ecke
Silicium	0,040	0,037	0,039
Phosphor	0,085	0,089	0,089
Schwefel	0,037	0,036	0,038
Geb. Kohlenstoff . . .	0,400	0,400	0,420

Knüppel Nr. 3 maass 102 Millim. Quadrat.

	I	II	III
Stellung der Löcher . .	Mitte	halbwegs	Ecke
Silicium	0,016	0,015	0,015
Phosphor	0,075	0,076	0,073
Schwefel	0,026	0,025	0,024
Geb. Kohlenstoff . . .	0,390	0,400	0,400

Diese Analysen bestätigen also ebenfalls die Aussonderung gewisser Bestandtheile, welche um so grösser ist, je langsamer die Abkühlung stattfindet. Gute Güsse sollten daher möglichst rasch abgekühlt werden.

Bezüglich der Gasausscheidungen in Stahlgüssen ist nach A. Ledebur[1]) die Annahme von Müller (vgl. J. 1883. 39) nicht richtig, dass nach dem Einwerfen von Eisenmangan und Ausgiessen des Gemisches in die Sammelpfanne eine völlige Mischung herbeigeführt werde. Jeder Eisengiesser weiss, dass, wenn man zu irgend einem Zwecke graues Giessereiroheisen und weisses manganreiches Roheisen zusammen im Kupolofen einschmilzt, wobei also die Eisensorten tropfenweise zusammenfliessen, das Gemisch im Herde des Kupolofens sammelt, alsdann in eine Sammelpfanne ablaufen lässt und aus der Sammelpfanne erst wieder in die Gussform abgiesst, doch die Mischung der Eisensorten nicht immer vollständig gewesen ist, wenn man sie nicht durch anhaltendes Rühren in der Sammelpfanne beförderte. Wesentlich erschwerend für die Einwirkung der in dem Eisenbade vorhandenen Stoffe wirkt noch die grosse Verdünnung derselben. Trotzdem aber Kohlenstoff und Sauerstoff nebeneinander im Eisen gefunden werden können (vgl. J. 1882. 9), hört doch ihre gegenseitige chemische Einwirkung nicht auf, so lange die Lösung, d. i. das geschmolzene Flusseisen, nicht erstarrt. Wäre es möglich, das Eisenbad unter Ausschluss äusserer chemischer Einwirkungen stunden- oder tagelang flüssig zu erhalten, so würde schliesslich einer der beiden Stoffe vollständig ver-

1) Stahl und Eisen 1883 S. 600.

schwinden; je mehr aber die Verdünnung desselben zunimmt, desto langsamer wird die Einwirkung. Niemand wird indessen leugnen, dass, so lange noch Kohlenstoff neben Eisenoxydul sich im Bade befindet, und letzteres flüssig ist, auch Kohlenoxydgasbildung stattfinden muss. — Das fertige Bessemer-, Thomas- oder Martineisen enthält also vor dem Zusatze des Eisenmangans Sauerstoff, daneben Kohlenstoff, so dass unausgesetzte Entwickelung von Kohlenoxydgas stattfindet; daneben entweicht gelöst gewesener Wasserstoff und Stickstoff. Das Verhältniss der Gase untereinander hängt von den Eigenthümlichkeiten des Processes und von dem noch anwesenden Kohlenstoffgehalte ab. Je grösser der letztere ist, desto reichlicher entwickelt sich Kohlenoxyd; je weniger das Eisen Gelegenheit hatte, Wasserstoff oder Stickstoff zu lösen, desto mehr tritt der Gehalt an diesen letzteren Gasen gegenüber dem Kohlenoxydgehalte in dem entweichenden Gasgemenge zurück. Letzterer Umstand erklärt, wie auch Müller hervorhebt, den reicheren Kohlenoxydgehalt in dem Martinmetalle vor Manganzusatz; der sehr geringe Kohlenstoffgehalt des fertig geblasenen basischen Eisens liefert andererseits die Erklärung, dass bei diesem der Wasserstoffgehalt stark vorwiegt. Nun wird Eisenmangan zugesetzt und hierdurch neben dem Mangan auch Kohlenstoff zugeführt. Die reducirend wirkenden Stoffe sind nunmehr im Ueberschusse vorhanden, und die Folge ist eine sofortige kräftige Kohlenoxydgasbildung; aber auch hier wird nicht aller Sauerstoff sofort dem Bade entzogen, sondern mit fortschreitender Verdünnung desselben wird auch die Einwirkung der Reductionsmittel immer schwächer und nur ein grosser Ueberschuss der letzteren oder eine lange Zeit fortgesetzte Einwirkung eines geringeren Ueberschusses derselben würde eine vollständige Beseitigung des Sauerstoffs bewirken können. Es findet also auch während des Giessens und nach demselben eine fortgesetzte Bildung von Kohlenoxyd statt, und die bei den verschiedenen Eisensorten nach dem Zusatze beobachtete Anreicherung des Kohlenoxydgehaltes findet hierdurch ihre einfache Erklärung, ohne dass man eine vorausgegangene Lösung, Legirung oder Absorption des Kohlenoxydes anzunehmen braucht (vgl. J. 1884. 46). Je sauerstoffreicher das Metall vor dem Zusatze und je höher die Temperatur desselben war, desto reichlicher muss in dieser Periode das Kohlenoxyd gegenüber dem Wasserstoff auftreten. Die chemische Einwirkung hört auf, wenn das Metall starr wird, und erlahmt schon, wenn der dickflüssige Zustand eintritt, wodurch die im flüssigen Zustande leicht stattfindende Erneuerung der gegenseitigen Berührung der Atome erschwert wird. Die zurückbleibenden Gasblasen enthalten also nur noch wenig Kohlenoxyd.

Nach F. Müller[1]) bleibt für das Studium der Spiegelreaction kein anderer Weg übrig, als die Desoxydation in der Gussform vorzunehmen. Es wurde nun von Wasum in Bochum jedesmal eine gut entphosphorte basische Ladung so, wie sie war, in die Pfanne gethan

1) Stahl und Eisen 1884 S. 69.

und in der nämlichen Weise, wie fertiger Stahl, in Gussformen vergossen. Die zuzusetzenden Stoffe wurden im Tiegel in der neben der Bessemergiessgrube liegenden Tiegelschmelze geschmolzen und nachher in die gesondert aufgestellte Versuchsform gleichzeitig mit dem oxydischen Eisen gegossen.

Spiegeleisen, dem oxydischen basischen Metall in der Form hinzugefügt, verursacht darnach ein sehr heftiges Aufkochen und eine meterhohe Spiegelflamme. Selbst wenn die Form nur ein Drittel voll ist, kocht der Stahl noch über den Rand. Dieses wiederholt sich, so oft eine neue Portion oxydisches Eisen bezieh. Spiegeleisen zugegossen wird. Nach Verlauf einer halben Minute sinkt der Stahl und zeigt dann äusserlich das Verhalten des richtigen Thomasstahls, d. h. er spratzt und erstarrt darauf unter mässigem Steigen zu porösen Blöcken. — Ein Versuchsblock wog 232 Kilogrm., das zugesetzte Spiegeleisen 14,75 Kilogrm.:

	C	Si	Mn
Spiegel	4,225	0,411	8,118
Stahl unten	0,228	0,020	0,658
Stahl oben	0,257	0,014	0,661
Stahl Mittel	0,242	0,017	0,659
Stahl vor Zusatz . . .	0,029	0,016	0,160
Zugesetzt	0,268	0,026	0,516
Soll	0,297	0,042	0,676
Ist	0,242	0,017	0,659
Verbraucht	0,055	0,025	0,007
Daraus berechnen sich die zugehörigen Sauerstoffmengen mit	0,071	0,028	0,003

Die Menge des erzeugten Kohlenoxyds beträgt demnach nahezu das Achtfache des Stahlvolums bei 0°. — Das nach 7 Minuten von oben aufgefangene Gas hatte

CO	54,3	corrigirt	58,3
H	28,3	„	30,9
N	12,6	„	6,8
CO_2	3,7	„	4,0
O	1,6	„	—
	100,5		100,0

Setzt man Spiegeleisen zu basischem Flusseisen, welches mit 2 Proc. Ferromangan in der Retorte hergestellt war und keinen Rothbruch zeigt, so entsteht ebenfalls ein ziemlich lebhaftes Aufkochen und Spiegelflamme. Im übrigen wie beim vorigen Versuch. Der Stahlblock wog 272 Kilogrm., das zugesetzte Spiegeleisen 11,83 Kilogrm.

	C	Si	Mn
Spiegel	4,262	0,351	7,944
Stahl unten	0,193	0,018	0,643
Stahl mitten	0,215	0,021	0,712
Stahl oben	0,209	0,015	0,647
Mittel	0,205	0,018	0,667

Stahl vor Zusatz . . .	0,039	0,014	0,311
Zugesetzt	0,185	0,015	0,345
Soll	0,224	0,029	0,656
Ist	0,205	0,018	0,667
Verbraucht	0,019	0,011	+0,011
Die zugehörigen Sauerstoffmengen sind	0,025	0,012	—

Der Stahl muss demnach bei der Reaction sein 2,6faches Volum Kohlenoxyd von 0° entwickelt haben. Es wurden zwei Gasproben genommen; eine a) nach 7 Minuten, die andere b) nach 12 Minuten.

	a	b
CO . . .	54,2	40,5
H	28,4	39,2
N	13,4	15,6
CO_2 . . .	3,3	3,8
O	0,8	1,3
	100,1	100,4

Während der vorige Versuch zeigt, dass das betreffende Flusseisen noch genug FeO enthält, um eine bemerkenswerthe Reaction bei Zusatz von geschmolzenem Spiegeleisen hervorzurufen, zeigte sich bei basischem Schienenstahl mit 0,25 Proc. Kohlenstoff kein Aufkochen. Der Schienenstahl entwickelt an und für sich unter lebhaftem Spratzen noch viel Gas, welches neben CO etwa 20 Proc. Wasserstoff und 10 Proc. Stickstoff enthält. Als man zu 250 Kilogrm. solchen Stahls in der Gussform noch 15 Kilogrm. geschmolzenes Spiegeleisen hinzufügte, wurde die Gasentwickelung sofort schwächer und hörte bald ganz auf. Der Stahl schloss sich, doch wurde der Kopf infolge schwachen Steigens später rund. Der Block zeigte vertheilte Blasen. Eine von oben aufgefangene Gasprobe ergab:

CO . .	52,0	corrigirt	55,2
H . .	35,8	"	37,9
N . .	8,7	"	3,2
CO_2 . .	3,6	"	3,7
O . .	1,4	"	—
	101,5		100,0

Giesst man zu basischem Metall ohne Zusatz geschmolzenes **Silicit** in solcher Menge, dass der Stahl etwa 0,3 Proc. Silicium enthält, so hört auf der Stelle jede sichtbare Gasentwicklung auf. Der Stahl ist ganz ruhig und spratzt nicht. Beim Erstarren steigt er ein wenig und enthält eine mässige Anzahl Blasen. Ein dichter Block wurde bei keinem der vier Versuche auch nur annähernd erzielt. Der Stahl zeigte noch schwachen Rothbruch, welcher zweifelsohne nicht vom Schwefel herrührt, dessen Menge in Bochum durchschnittlich nur 0,07 Proc. beträgt. Gewicht des Blocks 270 Kilogrm., Gewicht des Silicits 9,74 Kilogrm.:

	C	Si	Mn
Silicit	1,641	9,864	2,049
Stahl unten	0,063	0,246	0,185
Stahl oben	0,061	0,230	0,188
Mittel	0,062	0,238	0,186

Stahl vor Zusatz . . .	0,033	0,003	0,144
Zugesetzt	0,059	0,355	0,073
Soll	0,092	0,358	0,217
Ist	0,062	0,238	0,186
Verbraucht	0,030	0,120	0,031
Die zugehörigen Sauerstoffmengen sind	0,040	0,137	0,012

Der Block gab noch so viel Gas ab, dass man nach 7 Minuten ein Röhrchen gefüllt hatte mit:

CO . .	31,6	corrigirt	32,6
H . .	52,3	„	54,0
N . .	10,5	„	7,5
CO_2 . .	5,7	„	5,9
O . .	0,8	„	—
	100,9		100,0

Bei einem basischen Flusseisen, welches mit 2 Proc. Ferromangan hergestellt war, und welches in gewöhnlicher Weise stark spratzte, aber nur schwach stieg und Blöcke mit wenigen zerstreuten Poren lieferte, hörte nach Zusatz von Silicit sofort jede Bewegung und sichtbare Gasentwicklung auf. Der Block hatte eine Zone von spärlichen Wurmröhren am Rande. — Gewicht des Blocks 286 Kilogrm., Gewicht des Silicits 9,65 Kilogrm.:

	C	Si	Mn
Silicit	1,627	10,05	2,057
Stahl unten	0,129	0,297	0,597
Stahl oben	0,125	0,331	0,574
Mittel	0,127	0,314	0,585
Stahl vor Zusatz . . .	0,075	0,007	0,480
Zugesetzt	0,054	0,339	0,069
Soll	0,129	0,346	0,549
Ist	0,127	0,314	0,585
Verbraucht	0,002	0,032	+0,036
Die zugehörigen Sauerstoffmengen sind	0,003	0,036	—

Es liessen sich zwei Röhrchen mit Gas füllen von der Zusammensetzung:

	a	b
CO . . .	32,8	28,6
H	44,4	34,4
N	15,3	26,6
CO_2 . . .	6,0	6,2
O	2,1	4,5
	100,6	100,3

Zusatz von Mangansilicit zu oxydischem Thomasmetall bewirkt auf der Stelle völlige Ruhe des Stahls. Der Block ist frei von Poren. Die Gasentbindung ist fast gleich Null; selbst die Ausscheidung aus dem erstarrten Blocke ist unterdrückt, so dass es nicht möglich war, ein Röhrchen zu füllen. Der erhaltene Stahl ist gut. Gewicht des Blocks 285 Kilogrm. Der Zusatz betrug 14,85 Kilogrm.:

	C	Si	Mn
Mangansilicit	3,127	6,105	28,55
Stahl unten	0,191	0,346	1,660
Stahl mitten	0,166	0,346	1,558
Stahl oben	0,169	0,346	1,596
Mittel	0,175	0,346	1,604
Stahl vor Zusatz . . .	0,033	0,021	0,181
Zugesetzt	0,162	0,318	1,487
Soll	0,195	0,339	1,668
Ist	0,175	0,346	1,604
Verbraucht	0,020	+0,007	0,064
Die zugehörigen Sauerstoffmengen sind	0,027		0,025

Somit ist die Menge der bei der Desoxydation entfernten Stoffe so gering, dass sie beinahe in die Grenzen der Versuchsfehler fällt. Dementsprechend ist auch die Menge des in Reaction tretenden Sauerstoffs nur sehr gering. Wird aus dem Bade 0,1 Proc. Sauerstoff entfernt, so gehört dazu 0,075 Proc. Kohlenstoff oder 0,058 Proc. Silicium oder 0,350 Proc. Mangan. In Wirklichkeit theilen sich die drei Elemente ihrer Affinität und Menge gemäss in den Sauerstoff. Die grösste Energie zeigt natürlich der Kohlenstoff, welcher selbst neben viel Silicium und Mangan noch einen erheblichen Bruchtheil des Sauerstoffs nimmt. Ihm zunächst steht das Silicium. Da dieses Element eine Säure gibt, welche sich mit weiterem FeO vereinigt, schafft es für die Gewichtseinheit den meisten Sauerstoff weg, etwa nach der Gleichung $3\,FeO + Si = FeSiO_3 + 2Fe$. Das Mangan betheiligt sich nur dann an der Desoxydation, wenn es in grösserer Menge zugegen ist.

Darnach kann man durch Analyse des Stahls nicht oder doch sehr schwierig die Gesetze auffinden, nach denen sich die einzelnen Elemente bei der Desoxydation betheiligen. Dagegen bietet sich für eine Anzahl von Fällen ein anderer Weg, nämlich die Untersuchung der Reactionsschlacke. Was nämlich an Silicium und Mangan verbraucht wird, muss sich als Schlacke auf dem Kopfe des Blockes abscheiden, und es bietet bei ruhigem Stahl keine besondere Schwierigkeit, dieselbe zu sammeln. Auf einem Blocke von 280 Kilogrm., der in der Gussform aus basischem Metall ohne Zusatz mit 15 Kilogrm. Mangansilicit hergestellt war, fanden sich 180 Grm. Schlacke, also 0,0643 Proc. des Stahlgewichts. Dieselbe enthielt:

FeO	11,92
Al_2O_3	4,56
SiO_2	41,53
MnO	40,84
S	0,27
	99,12

Darnach ist in Procenten des Stahlgewichts 0,013 Silicium und 0,021 Mangan bei der Desoxydation verbraucht.

Dass der Wasserstoff während des Processes mechanisch entfernt

wird, behauptet auch Parry[1]; Müller gibt hierzu folgenden Beitrag. Beim sauren Processe in Bochum wurde einmal zu Anfang der Kochperiode die Birne undicht und musste der Inhalt in die Pfanne entleert werden. In dieser verhielt sich das Metall ruhig. Als man es aber in die Formen goss, schäumte es unter starkem Funkenwerfen heftig auf. Nachher sank es zurück, aber das Spratzen und lebhafte Gasentwicklung dauerte noch länger fort, bis es schliesslich zu dichten Blöcken erstarrte. Es wurden zwei verschiedene Gasproben genommen:

	a	b
CO . . .	35,9	42,6
H	46,1	46,1
N	14,2	8,3
CO_2 . . .	2,1	1,9
O	1,4	1,8
	99,7	100,7

Das Gas zeigt somit dieselbe Zusammensetzung wie das aus Roheisen. Obgleich dasjenige Gas, welches das Schäumen verursachte, verloren gegangen ist, hält es Müller für sicher, dass das Metall mit Wasserstoff weit mehr übersättigt war, als das ursprüngliche Roheisen. Dass die absolute Menge dieses Gases grösser geworden, folgt daraus nicht mit Sicherheit. Jedenfalls ist aber seiner Ansicht nach die Annahme vom Verschwinden des Wasserstoffes aufs bestimmteste widerlegt. Dieses hartnäckige Verbleiben desselben ist andrerseits ein Beweis, dass dieses Element nicht mechanisch gelöst, sondern mit dem Eisen chemisch gebunden, legirt ist. — Das oxydische Flusseisen, mag es aus der sauren oder basischen Birne oder aus dem Martinofen stammen, entwickelt stets unter starkem Spratzen und Funkensprühen viel Gas vor und während des Erstarrens, steigt in den Gussformen und gibt Blöcke mit einer Wurmröhrenzone zugleich mit einzelnen Blasen. Während in der niedergelegten Birne das Bad ziemlich ruhig erscheint, beginnt das Sprühen sofort in der Kelle, womit man die Probe schöpft. Die Gase, welche das gut entphosphorte Eisen ohne Zusatz in der Gussform entwickelt, müssen aber nach Müller schon vor dem Giessen darin gewesen sein. Silicit unterdrückt sofort die lebhafte Gasausscheidung des flüssigen Stahls, vermag aber noch nicht die das Steigen bedingende Wasserstoff- und Stickstoffausscheidung in dem soeben erstarrten Metalle gänzlich zu beseitigen, sowie die Gasentwicklung aus dem glühenden festen Block. Jedenfalls wird aber aus dem Stahl kaum der sechste Theil von derjenigen Gasmenge ausgeschieden, welche das Metall ohne Zusatz abgibt. Die Zusammensetzung dieser Gase zeigt keine wesentliche Abweichung. Noch weiter geht die Wirkung des Mangansilicits. Hier entsteht ein Stahl, welcher weder spratzt noch steigt, noch auch Gase abgibt, während jedes andere Eisen nach dem Festwerden Gase ausscheidet, so dass man auf einem Block dichten Bessemer-, Martin- oder Tiegelstahls noch nach

1) Iron v. 30. Nov. 1883.

45 Minuten ein Röhrchen füllen und das Gas anzünden kann. Dieses ist nach Müller die denkbar sicherste und überzeugendste Erhärtung der Absorptionstheorie. Eine grosse Menge aufgelöster Gase, welche ohne den Zusatz ausgeschieden werden, bleiben nach dem Zusatz in dem Stahl gebunden. Mithin müssen Mangan und Silicium das Gasbindungsvermögen erhöhen.

Während bei der Desoxydation mittels Silicium und Mangan sich lediglich feste, in die Reactionsschlacke gehende Produkte bilden und die im oxydischen Eisen gelösten Gase durch jene beiden Elemente im Stahl festgehalten werden, kommt bei der Anwendung von Spiegeleisen oder Ferromangan der Kohlenstoff in erster Linie in Thätigkeit, dessen Reactionsprodukt Kohlenoxydgas ist. Daher die stürmische Gasentwicklung bei der Spiegelreaction, sowie auch die verstärkte Gasentwicklung aus dem fertigen Stahl. Während aber der basische Stahl, bei niedriger Reactionstemperatur nach Spiegeleisenzusatz eine vermehrte Kohlenoxydentwicklung in der Pfanne und in den Formen zeigt, entsteht umgekehrt bei höherer Temperatur aus dem gasreichen oxydischen Eisen nach starker Spiegelreaction ein ruhiger, dichter Stahl. — Müller schliesst bei der Nachreaction eine unvollkommene Mischung der Stoffe (S. 121) völlig aus und bestreitet auch eine langsam weitergehende Einwirkung des Sauerstoffrestes auf den Kohlenstoff des Bades, nachdem die Hauptwirkung der Spiegelreaction vor sich gegangen. — Setzt man zu oxydischem Thomasmetall Spiegeleisen oder Ferromangan, so tritt heftige Kohlenoxydentwicklung ein, und dies ist die Reaction. Der Stahl sinkt zurück, lässt aber noch unzählige, vorwiegend aus CO bestehende Gasbläschen emporsteigen. Dies soll von einer Nachreaction herrühren. Setzt man zu derartigem sprühenden Schienenstahl noch mehr Spiegeleisen, so müsste im Sinne der Nachreaction die Gasentwicklung dadurch noch verstärkt werden; in Wirklichkeit tritt das Gegentheil ein und der Stahl wird alsbald still. Mithin fand keine Nachreaction statt, sondern es entwichen gelöste Gase. Der im Spiegeleisen hinzugefügte Kohlenstoff und Mangan verhinderten die Ausscheidung aber durch Steigerung der Löslichkeit. Dem entspricht ein Versuch von H. Bessemer[1]). In einem Tiegel war durch Einblasen von Luft aus Roheisen schmiedbares Eisen hergestellt, welches unter gelindem Spratzen Gase entliess. Der Tiegel wurde mit seinem noch sehr überhitzten Inhalt in eine kleine Kammer von Gusseisen luftdicht eingeschlossen und darauf die Kammer luftleer gepumpt. Durch eine mit Glasplatte versehene Schauöffnung zeigte sich, dass das Metall schon bei gelinder Druckverminderung heftig zu kochen begann. Bei einem Versuche befanden sich in einem Tiegel von 20 Kilogrm. Fassungsraum 6 Kilogrm. Stahl. Als man rasch bis auf $^1/_5$ evacuirte, entwichen die Gase so heftig, dass nur noch 1 Kilogrm. Stahl in dem Tiegel blieb. Wurde umgekehrt der Druck über den der Atmosphäre vergrössert, so hörte das Spratzen auf, und dieses Resultat

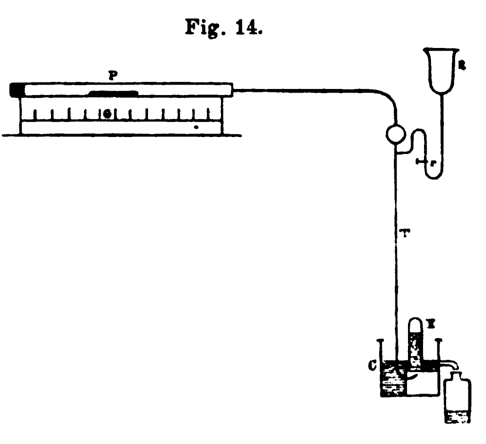
1) Journ. of Iron and Steel Inst. 1881 S. 198.

führte zu der Stahldichtungsmethode vermittels Druck. Das Gas bestand vorwiegend aus Kohlenoxyd. Diesen Versuch hält Müller für so entscheidend, dass seiner Ansicht nach die Reactionshypothese gar nicht aufgestellt wäre, wenn derselbe allgemein bekannt gewesen wäre. Er verwirft daher die Annahme einer Nachreaction. Seiner Ansicht nach ist das oxydische Metall vom sauren wie basischen Process vorzugsweise mit Wasserstoff übersättigt. Nach dem Zusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan sättigt sich das Bad durch Reactionskohlenoxyd, und dieses entweicht unter Funkensprühen. Gewisse Zusätze erhöhen nun die Löslichkeit bez. das Gasbindungsvermögen, weshalb die Ausscheidung in Bläschenform aufhört. Silicium bindet vorwiegend das Kohlenoxyd, Mangan und Kohlenstoff alle Gase etwa in gleichem Maasse. Die drei Stoffe gleichzeitig in starker Gabe angewandt, unterdrücken somit jede Gasausscheidung. Die Gasausscheidungen beim heissen sauren Bessemerprocess sind nach der Spiegelreaction weit geringer als beim basischen Stahl, weil die Löslichkeit für Kohlenoxyd bei jenen hohen Temperaturen bedeutend geringer ist. Wasserstoff wird leichter vom Eisen aufgenommen, als Kohlenoxyd, letzteres entweicht daher auch vor dem Wasserstoff. Kohlenoxyd soll sich nur in Lösung befinden, während Wasserstoff und Stickstoff mit Eisen legirt, d. h. chemisch gebunden sind, wie Müller annimmt.

A. E. Tucker[1]) bestreitet die Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen.

Der von Zyromski[2]) auf der Hütte zu Bessèges verwendete Apparat zur Gewinnung der im Flusseisen und Schmiedeisen enthaltenen Gase besteht aus einer inwendig glasirten Porzellanröhre *P* (Fig. 14), welche an einem Ende geschlossen und auf einem Gasofen *G* gelagert ist. Das offene Ende der Röhre steht mit einer Art Barometerröhre *T*, deren oberer Theil zurückgebogen ist und einen Trichter *R* trägt, in Verbindung, während der untere Theil in ein mit Quecksilber gefülltes Becken taucht. Wenn man in *R* Quecksilber eingiesst, so tritt es in das Barometerrohr ein und fällt in das Becken *C*. Bei dieser Bewegung reisst es jedoch eine gewisse Menge der in der

Fig. 14.



1) Iron 23 S. 29 und 50.
2) Stahl und Eisen 1884 S. 534.

Porzellanröhre vorhandenen Gase mit. Man führt nun so lange oben Quecksilber ein, bis in der Barometerröhre die Höhe der Quecksilbersäule gleich derjenigen des atmosphärischen Luftdruckes bei der Vornahme des Versuches ist. In diesem Augenblick ist das Vacuum in der Porzellanröhre vollständig; durch Zudrehen eines Hahnes kann man alsdann den weiteren Durchlauf des Quecksilbers hemmen. — Vor dem Versuche wird jedes Probestück sorgfältig befeilt und gewogen. Dann legt man es in die Mitte der an ihrem einen Ende verschlossenen Porzellanröhre und bringt die andere mit dem Quecksilberapparat in Verbindung, welchen man dann so lange wirken lässt, bis alle Luft ausgetrieben ist. Nach dem Schliessen des Hahnes bringt man eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Probirröhre über das untere gekrümmte Ende der Barometerröhre, dann erhitzt man das zu untersuchende Probestück allmählich bis auf Weissglut und hält diese Temperatur während ungefähr zweier Stunden aufrecht. Von Zeit zu Zeit sammelt man das ausgetretene Gas, indem man den Hahn öffnet. Wenn das angesammelte Gas sich nicht mehr vermehrt, so bringt man die Probirröhre zum Eudiometer. — Bei den Versuchen wurde nun eine bestimmte Menge Roheisen in zwei Loose getheilt, von denen das eine zur Herstellung von Feinkorneisen im Puddelofen und das andere zur Schmelzung eines Posten Flusseisen im Martinofen verwandt wurde; bei letzterer schmolz man gleiche Gewichte von dem erwähnten Roheisen und dem Feinkorneisen ein, um sich vor jedem Vorwurf zu bewahren, die Verschiedenheit in dem Gasgehalt sei auf einen Unterschied in den Rohmaterialien zurückzuführen. Die Eisensorten enthielten

	C	Si	S	P	Mn
Flusseisen . . .	0,050	Spur	Spur	0,024	0,288
gep. Feinkorneisen .	0,030	0,046	Spur	0,078	0,200

	Flusseisen (Martinofen)				Gepuddeltes Feinkorneisen			
Nr. der Probestäbe	1	2	3	4	5	6	7	8
Ursprung	grosser Block von 240 X 225	mittlerer Block von 200 X 195	kleiner Block von 165 X 165	Schöpfprobe von 70 X 70	wiedererhitzter Luppenstab	nicht wiedererhitzter Knüppel	wiedererhitzter Luppenstab	nicht wiedererhitzter Knüppel
Gewicht des Probestabes vor dem Versuch in Grm.	24,24	23,65	24,45	24,43	24,35	23,99	24,85	23,45
Rauminhalt der ausgetriebenen Gase, gemessen bei 15° und 750 in Kubikcentim. . . .	16,00	18,55	16,95	16,80	16,15	14,10	16,55	15,25
Analyse der Gase: H . . .	9,34	11,30	8,90	9,55	4,50	2,20	5,10	3,40
Analyse der Gase: CO . . .	0,90	1,10	2,30	1,15	6,50	6,40	7,50	6,95
Analyse der Gase: N . . .	5,76	6,15	5,75	6,10	5,15	5,50	3,95	4,90
Analyse der Gase: CO_2 und O	0	0	0	0	0	0	0	0
Procent. Zusammensetzung der Gase: H .	58,4	60,9	52,5	56,8	27,8	15,6	30,8	22,3
Procent. Zusammensetzung der Gase: CO.	5,6	5,9	13,5	6,8	40,3	45,3	45,4	45,5
Procent. Zusammensetzung der Gase: N .	36,0	33,2	33,9	36,4	31,8	39,0	23,8	32,1

Wenn man aus den je vier Probestäben die Mittel nimmt, so erhält man nachstehende übersichtlichere Tabelle:

Verhältniss des Durchschnitts-Rauminhaltes der eingeschlossenen Gase, gemessen bei 15° und 750 Millim. Quecksilbersäule zu dem Durchschnitts-Rauminhalt des Probestabes		Proc. Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase		
		H	CO	N
Flusseisen	5,45	57,30	7,90	34,70
Gepuddeltes Eisen	4,95	24,50	44,07	31,42

Zwischen dem Rauminhalt der aus dem Flusseisen einerseits und dem gepuddelten Eisen andererseits ausgeschiedenen Gase zeigt sich fast kein Unterschied, dagegen ein sehr bedeutender hinsichtlich der Zusammensetzung dieser Gase. Dabei ist zu bemerken, dass das für die Versuchsstäbe aus Puddeleisen verwandte Roheisen ein heissgehendes war und dass während des Puddelprocesses Wasser auf das Bad zugegossen wurde, wie dies zum Zwecke der Beschleunigung der Frischung in Bessèges gewöhnlich geschieht. Das Eisen hat demgemäss in seiner Gegenwart eine Quelle von Wasserstoff gehabt, aus der es genug hätte schöpfen können, wenn die Bedingungen beim Puddelprocess einer derartigen Absorption überhaupt günstig wären. Dass dieses nicht der Fall ist, sucht Zyromski mit den verschiedenen Temperaturen im Puddelofen und Schmelzofen zu erklären, sowie mit der Legirbarkeit des Wasserstoffes mit Eisen. Er empfiehlt ferner diese Gasanalyse zur Unterscheidung von Fluss- und Schweisseisen.

Zur Theorie des Tiegelgussstahlprocesses bemerkt Ledebur[1]), dass, wie Troost und Hautefeuille nachwiesen, aus Kieselsäure haltigen Tiegeln Silicium durch Kohlenstoff reducirt und dem Eisen zugeführt wird, welches die Erzielung dichter Güsse erleichtert. — In drei Tiegeln mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte wurden gleiche Einsätze, bestehend aus 30 Proc. Rohstahl und 70 Proc. Schmiedeeisen, geschmolzen. Der Stahl enthielt aus Bauxittiegeln mit einem Kohlenstoffgehalte von 9 Proc. 0,144 Proc. Silicium, aus Chamottetiegeln mit 28 Proc. Kohlenstoff 0,274 Proc. Silicium, aus Chamottetiegeln mit 39,5 Proc. Kohlenstoff 0,392 Proc. — Schmilzt man Spiegeleisen in einem Kupolofen mit kieselsäurehaltigem Futter in hoher Temperatur, so nimmt es Silicium auf, während Mangan austritt, und kann sich in graues Roheisen umwandeln; schmilzt man manganhaltiges graues Eisen wiederholt im Kupolofen um, so bleibt es um so länger grau, d. h. es verliert um so langsamer seinen Siliciumgehalt, je reicher es ursprünglich an Mangan war. Die Vermuthung liegt also nahe, dass beim Tiegelschmelzen des Gussstahls letzterer um so siliciumreicher ausfallen werde, je manganreicher der Einsatz war. Zur Prüfung dieser Theorie

1) Stahl und Eisen 1883 S. 603.

wurden in einer grösseren Gussstahlfabrik zwei Einsätze mit verschiedenem Mangangehalte unter übrigens gleichen Verhältnissen geschmolzen; und zwar bestand der eine Einsatz lediglich aus Herdfrischstahl, welcher nach einer Untersuchung 1,29 Proc. Kohlenstoff, 0,01 Proc. Silicium (vermuthlich Bestandtheil der Schlacke), 0,12 Proc. Mangan, 98,50 Proc. Eisen enthielt; der andere Einsatz bestand aus dem nämlichen Frischstahl unter Zusatz von 2 Proc. Eisenmangan, mit 4,70 Proc. Kohlenstoff, 2,07 Proc. Silicium, 46,54 Proc. Mangan und 46,48 Proc. Eisen, so dass also dieser zweite Einsatz im ganzen 1,34 Proc. Kohlenstoff, 0,05 Proc. Silicium, 1,01 Proc. Mangan und 97,56 Proc. Eisen enthielt. Die angewandten Tiegel enthielten etwa 39 Proc. Kohlenstoff, die erhaltenen Gussblöcke:

	C	Si	Mn
ohne Zusatz von Eisenmangan	1,24	0,24	0,15
mit „ „ „	1,86	0,49	0,75

Diese stärkere Siliciumreduction ist wohl nicht allein unmittelbar durch den Mangangehalt bewirkt worden, auch die starke Verwandtschaft des im Stahl selbst zurückbleibenden Mangans hat die Reduction des Siliciums durch den Kohlenstoffgehalt des Tiegels befördert. Dient nämlich Mangan als Reductionsmittel, so wird der Vorgang hierbei offenbar durch die Formel dargestellt: $2Mn + SiO_2 = 2MnO + Si$: d. h. für 1 Th. Silicium, welches reducirt wird, müssen 110 : 28 = 3,93 Th. Mangan oxydirt werden. In dem vorliegenden Falle sind beim Verschmelzen des manganhaltigen Stahls 0,49 — 0,24 = 0,25 Proc. Silicium mehr reducirt als beim Verschmelzen des manganarmen; wäre diese Reduction allein durch Mangan bewirkt, so wären dazu 3,93 × 0,25 = 0,98 Proc. Mangan erforderlich gewesen, welche aus dem Stahle hätten austreten müssen, und der Mangangehalt des letzteren hätte demnach nur 1,01 — 0,98 = 0,03 Proc. betragen können, während er in Wirklichkeit noch 0,75 Proc. betrug. Es folgt hieraus, dass nur ein ziemlich kleiner Theil des Siliciumgehaltes unmittelbar durch Mangan reducirt worden ist. Während bei dem Schmelzen des manganarmen Stahles eine geringe Abnahme des Kohlenstoffes zu bemerken ist, zeigt der manganreichere eine starke Zunahme desselben, herbeigeführt durch Aufnahme aus dem kohlenstoffhaltigen Tiegel.

J. Giers in Middlesbrough (*D. R. P. Nr. 25 647 und 26 833) empfiehlt gemauerte Ausgleichkammern (vgl. J. 1883. 132). — J. Cockerill in Seraing (*D. R. P. Nr. 24 974) will den Ausgleichkammern Feuergase zuführen, — A. Cooper in Linthorpe (*D. R. P. Nr. 25 486) in entsprechender Weise die Stahlbarren auf niedrigen Wagen durch einen Tunnel führen [1]).

Die Anwendung von Stahlguss an Stelle von Schmiedestücken aus Stahl oder Eisen bespricht W. Parker [2]). — A. Mannesmann [3])

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 *S. 251.
2) Iron 21 S. 398; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 138.
3) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *132.

in Remscheid (*D. R. P. Nr. 24 882) und F. C. Glaser in Berlin beschreiben die Herstellung harter Arbeitsflächen auf Maschinentheilen u. dgl. Letzterer will dieses durch Cementation bei sehr hoher Temperatur erreichen. Es sollen nämlich die zu härtenden Theile in Holz- oder Thierkohle verpackt, unter Luftabschluss zunächst einer Temperatur von etwa 1700° ausgesetzt werden. Da bei derselben schon eine Erweichung des Eisens eintritt, so erfolgt sehr rasch eine starke Kohlung, welche wegen der zunehmenden Erniedrigung des Schmelzpunktes der gekohlten Schicht bald eine Herabminderung der Temperatur nöthig macht, um ein Anschmelzen und Blasigwerden der Stücke zu verhüten. Diese allmähliche Herabminderung der Temperatur wird nun fortgesetzt, damit die später gekohlten inneren Theile einen stetig abnehmenden Kohlenstoffgehalt zeigen, da jeder Temperatur ein bestimmter Sättigungsgrad des Eisens mit Kohlenstoff entspricht. Während bei dem bisherigen Einsetzverfahren eine dünne, aber ziemlich gleichmässig gekohlte Schicht gebildet wird, welche zudem schroff in das ungekohlte Material übergeht, erhält hier das Arbeitsstück eine viel dickere gekohlte Schicht, in der überdies der Kohlenstoffgehalt von aussen nach innen allmählich abnimmt.

J. Whilley[1]) verwendet zur Herstellung von Flusseisenblechen, namentlich Schiffsblech, Centrifugalkraft. — G. Lucas[2]) beschreibt die Herstellung von Panzerplatten, J. W. Spencer (D. R. P. Nr. 27 436) und Krupp[3]) desgl.

Ueber den Einfluss von Kupfer auf den Stahl beim Walzen desselben bestätigt Choubley[4]) die Angabe von Wasum (J. 1882. 27), dass bei Abwesenheit von Schwefel selbst 1 Proc. Kupfer keinen Rothbruch bewirkt. Eine durch Zusammenschmelzen von Stahlabfällen mit Kupfer erhaltene Legirung folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	0,495 Proc.
Mangan	0,460
Silicium	0,150
Phosphor	0,069
Schwefel	0,040
Kupfer	0,960

zeigte nicht die Spur Rothbruch. Um die gleichzeitige Wirkung von Phosphor zu untersuchen, wurden auf den Stahlwerken von Firminy in einem 10 Tonnen fassenden Martinofen Versuche angestellt, indem man dem geschmolzenen Roheisen Kupfer zusetzte. Wie durch Analysirung von an verschiedenen Stellen entnommenen Proben festgestellt wurde, war die Zusammensetzung eine durchweg gleichmässige.

1) Stahl und Eisen 1884 S. 296.
2) Civilingenieur 1884 S. 81; Dingl. polyt. Journ. 252 S. *384.
3) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 43.
4) Compt. rend. de la Soc. de l'Ind. min. 1884; Stahl und Eisen 1884 S. 374 und 439.

Nr. des Gusses	Analyse des Stahls					
	C	Mn	Si	P	S	Cu
1	0,510	0,454	von 0,100 bis 0,150	0,192	0,068	0,360
2	0,600	0,539		0,204	0,045	0,370
3	0,492	0,360		0,150	0,073	0,420
4	0,580	0,393		0,174	0,054	0,410
5	0,540	0,427		0,192	0,070	0,480

Sämmtliche Proben zeigten nicht die Spur von Rothbruch und verhielten sich beim Walzen gut. — Nach Euverte wirken Kupfer und Arsen dagegen sehr schädlich auf die Schweissbarkeit des Eisens.

Die an Bleche aus Eisen und Stahl zu stellenden Anforderungen erörtert in sehr sachgemässer Weise Schuchart[1]).

C. Reichel[2]) bespricht die Behandlung des Stahles bei Anfertigung von Bohrern u. dergl. Darnach darf Gussstahl beim Schmieden wie beim Härten nur auf Dunkelrothgluth gebracht werden. Man hält daher die zu härtenden Gegenstände in eine stark russende Gas- oder Erdölflamme, welche gleichzeitig die Oberfläche vor Oxydation schützt. Sobald der Russ zu verschwinden anfängt, ist die Glühtemperatur erreicht und das Ablöschen muss so schnell als möglich erfolgen; das Löschmittel muss daher der Flamme möglichst nahe sein. Destillirtes, reines Regen- oder Flusswasser wirkt vorzüglich. Ein Ansäuern mit Salzsäure befördert die schnelle Abkühlung. Calciumcarbonat soll das Wasser nicht enthalten. Wenn Werkzeuge in dieser Weise bearbeitet werden, so besitzen sie eine zähe Härte und brauchen nicht angelassen zu werden. Grössere Stücken werden in Eisenblechkisten mit Lederkohle eingepackt, erhitzt und dann rasch gekühlt; viel weniger gut eignet sich hierzu Knochenkohle. Das Härten in Fetten statt in Wasser bietet nach Reichel keinerlei Vorzüge.

Der Unterscheidung von Eisen und Stahl bei der französischen Zollbehörde liegt nach Entscheidung des Finanzministers vom 8. März 1884 folgende Auffassung zu Grunde: Als Eisen (fer) ist das Metall zu behandeln, welches die Härtung nicht annimmt, als Stahl (acier) aber das, welches die Härtung annimmt.

Zur Classification von Eisen und Stahl gibt Tetmajer[3]) Beiträge. — Derselbe[4]) bespricht die Qualitätsbestimmung von

1) Die Anforderungen, welche an die Grobbleche des Handels gestellt werden dürfen, deren Prüfung und Verwendung, nebst einer Zusammenstellung der hauptsächlichsten Lieferungsbedingungen deutscher und ausländischer Behörden und Vereine. Für technische Behörden, Fabriken, Ingenieure, Händler; von Adolph Schuchart. Zweite vermehrte Auflage. (Berlin, Seydel.) Preis 2,5 Mark.

2) Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1884; Industriebl. 1884 S. 297.

3) Einheitliche Nomenclatur und Classification von Bau- und Constructionsmaterialien. I. Theil: Eisen und Stahl, bearbeitet von L. Tetmajer. Hottingen-Zürich. 1883.

4) Schweizer Bauzeit. v. 20. Sept. 1884.

Flussstahlschienen. Darnach hat er gefunden, dass anerkannt brüchige Schienen meist tadellose Zerreissungsproben geben, während umgekehrt Schienen mit gutem Verhalten im Geleise oft ganz schlechte Resultate liefern. Um diese Widersprüche aufzuklären wurden eine Anzahl Probestücke von Treadwell analysirt. Folgende Zusammenstellung

Tabelle I.

Nr.	Kohlenstoff	Mangan	Silicium	Phosphor	Schwefel	Zugfestigkeit tn für qcm	Contraction in Proc.	Dehnung in Proc. für 20 cm.	Wöhler's Summe	Tetmajer's Qualitätscoeffic. c. tn. cm	Bemerkungen
1	0,456	0,449	0,097	0,105	0,056	6,62	7,9	9,0	74,1	0,59	gutes Verhalten.
2	0,414	0,463	0,041	0,099	0,076	6,08	30,5	19,1	91,3	1,16	befrd. Verhalten.*
3	0,210	0,368	0,032	0,038	0,066	4,46	50,5	24,5	95,1	1,09	gutes Verhalten.
4	0,241	0,465	0,061	0,083	0,089	5,02	43,3	23,2	93,5	1,16	befrd. Verhalten.*
5	0,271	0,372	0,036	0,059	0,069	5,85	39,3	21,5	98,0	1,26	gutes Verhalten.
6	0,285	0,322	0,184	0,077	0,053	5,76	40,3	21,8	97,9	1,25	befrd. Verhalten.*
7	0,336	0,615	0,078	0,063	0,052	5,47	43,3	20,5	98,0	1,12	gutes Verhalten.
						6,36	6,5	7,9	70,1	0,50	gleiche Schiene.
8	0,112	0,439	0,010	0,160	0,063	4,94	13,8	15,0	63,2	0,74	gleiche Schiene.
						5,00	35,6	22,5	85,6	1,12	
9	0,474	0,589	0,033	0,099	0,079	6,01	4,2	3,3	64,3	0,20	gutes Verhalten.
						6,13	4,3	7,1	65,6	0,43	gleiche Schiene.
10	—	—	—	—	—	5,79	7,7	9,7	65,6	0,56	gleicheLieferung.
						5,91	19,8	18,7	78,9	1,10	gleiche Schiene.
11	0,267	0,501	0,134	0,105	0,045	5,74	40,7	24,0	98,1	1,38	gleiche Schiene.
						5,80	42,0	22,7	100,0	1,32	
12	0,284	0,587	0,339	0,013	0,075	5,52	44,5	22,9	99,7	1,26	wenig Brüche, häufig gespalten.
						5,56	46,0	23,7	101,6	1,32	gleiche Schiene.
13	0,314	0,557	0,033	0,093	0,131	5,84	35,9	21,1	94,3	1,23	abgelaufen.
						5,90	32,4	17,7	91,4	1,04	gleiche Schiene.
14	0,210	0,675	0,612	0,098	0,082	5,91	49,2	24,0	108,3	1,42	Querbruch.
						6,09	46,8	21,0	107,7	1,28	gleiche Schiene.
15	0,113	0,869	0,754	0,162	0,102	6,86	42,3	19,1	110,9	1,31	Querbruch.
						6,73	46,4	18,2	113,7	1,22	gleiche Schiene.
16	0,190	0,583	0,234	0,085	0,077	5,76	45,2	23,6	102,8	1,36	Querbruch.
						6,00	41,3	23,8	101,3	1,43	gleiche Schiene.
17	0,184	0,902	0,973	0,096	0,070	7,07	25,9	16,9	96,6	1,19	Querbruch.
18	0,231	0,852	0,533	0,091	0,053	7,22	32,4	18,8	104,6	1,36	Querbruch.
19	0,244	0,554	0,268	0,089	0,052	6,10	7,5	6,0	68,5	0,37	gutes Verhalten.
						6,32	21,6	16,0	84,8	1,01	gleiche Schiene.
20	0,398	0,786	0,393	0,168	0,028	8,04	27,1	16,7	107,5	1,34	Querbruch.
						7,65	—	—	—	—	gleiche Schiene.
						7,80	36,6	17,7	114,6	1,38	sehr brüchig.
21	0,169	0,359	0,693	0,081	0,088	7,07	18,3	15,2	89,0	1,07	Querbruch.
						7,19	36,6	18,5	108,5	1,33	gleiche Schiene.
22	0,123	0,464	0,619	0,088	0,145	6,33	39,2	19,3	102,5	1,22	abgelaufen.
						6,30	31,2	16,9	94,2	1,06	gleiche Schiene.

* Befriedigendes Verhalten bezieht sich auf Schienenbrüche; bei den geraden Nummern liegen keine Brüche vor.

zeigt, dass Schienen mit gutem oder doch befriedigendem Verhalten im Betriebe, mit oft widersprechendem Verhalten bei Zerreissungsproben aus reinem Manganstahl erzeugt sind. Der Siliciumgehalt steigt ausnahmsweise auf 0,2 Proc., bleibt jedoch in der Regel unter 0,1 Proc. Der Phosphor- und Schwefelgehalt liegen gebührend unter 0,1 Proc. Im Gegensatz hierzu stehen die brüchigen, zum Spalten geneigten Flussstahlschienen; sie zeigen bei wechselndem Mangan und meist niedrigem Kohlenstoffgehalt durchwegs grössere Mengen Silicium, wobei der Phosphor nicht selten über 0,1 Proc. steigt. Hier haben wir es offenbar mit dem sogenannten Siliciumstahl zu thun. Die Manganstahlschienen 1 bis 6 der Zusammenstellung rühren aus deutschen Stahlwerken her; Sorte 1 und 2 liegt seit 1874, 3 und 4 sowie 5 und 6 seit 1882 auf einer Gebirgsbahn mit sehr lebhaftem Verkehr. Bei Auswahl der Prüfungsobjekte waren die Bahningenieure beauftragt, Schienen, welche besonders gut erhalten, und solche, die besonders abgenutzt erschienen, dem Geleise zu entnehmen, und es sind die ersten mit ungeraden, die letzteren mit geraden Nummern bezeichnet worden.

Völlig übereinstimmende Erfahrungen liegen aus Finnland vor. Anlässlich einer im J. 1879 und 1880 erfolgten Uebernahme von Flussstahlschienen der finnländischen Staatsbahn war Tetmajer beauftragt, die Zerreissungsproben auszuführen. Das Material, theils Hämatit-, theils Thomas-Gilchrist-Stahl, ist, wie ein Blick auf die Zusammenstellung Tabelle II lehrt, ein hochgekohlter Manganstahl von ausgezeichneter Qualität. Die sehr strengen im Werke ausgeführten Schlagproben bestätigen die Qualitätsergebnisse seiner Versuche insofern, als unter dem Schlagwerke trotz Wendung der Schienen Brüche nicht erzielt wurden. Die ganze Lieferung im Betrag von 38 000 Stück ist verlegt und seit etwa 3½ Jahren im Dienstzustande. Ungeachtet der nordischen Kälte ist bis zur Stunde keine einzige dieser Schienen ge-

Tabelle II.

Nr.	Kohlenstoff	Mangan	Silicium	Phosphor	Schwefel	Zugfestigkeit tn für qcm	Contraction in Proc.	Dehnung in Proc. für 20 cm	Wöhler's Summe	Tetmajer's Qualitätscoeffic.	Bemerkungen
1	0,270	0,730	0,050	0,050	0,210	6,49	42,9	21,8	107,8	1,42	Thomas-Stahl
2	0,400	0,750	0,040	0,090	0,220	6,01	32,0	20,1	92,1	1,21	"
3	0,240	0,730	0,060	0,040	0,110	5,26	45,3	25,5	97,9	1,34	"
4	0,330	0,800	0,020	0,060	0,130	6,52	43,2	20,4	108,4	1,33	"
5	0,410	1,400	0,050	0,040	0,100	6,19	35,0	20,7	96,9	1,28	Hämatit-Stahl
6	0,400	1,010	0,050	0,040	0,110	6,45	43,2	19,8	107,7	1,28	"
7	0,420	0,980	0,050	0,030	0,080	6,45	42,4	20,2	106,9	1,30	"
8	0,370	1,010	0,080	0,050	0,080	6,42	44,0	19,4	108,2	1,25	"

brochen und konnte ein eigentlicher Verschleiss durch Abnutzung, offenbar infolge des verhältnissmässig geringen Verkehrs, derzeit noch nicht erkannt werden. — Wie ausserordentlich zähe und fest der reine Manganstahl ist, beweisen die Proben, welche anlässlich einer Uebernahme von 8200 Tonnen leichter, d. h. 22,4 Kilogrm. schwerer Schienen der finnländischen Staatsbahn, kürzlich ausgeführt wurden. Frosterus schreibt hierüber: Die vorgeschriebene Schlagprobe war ein Schlag von 1 Tonne aus 3 Meter Höhe bei 1 Meter freier Auflagerweite. Er begnügte sich niemals mit einem Schlage, sondern kehrte die Schiene immer um und gab einen zweiten Schlag auf den dünnen Fuss, wiederholte dieses sogar mehrmals. Er führte im ganzen 456 solcher Proben aus, d. h. 1 Proc. der Lieferung. Dabei brach keine einzige dieser Schienen. Die gleichzeitig vorgenommenen chemischen Analysen und Zerreissungsproben ergaben dabei folgende Resultate (Tabelle III):

Tabelle III.

Nr.	Kohlenstoff	Mangan	Silicium	Phosphor	Schwefel	Zugfestigkeit in tn für qcm	Contraction in Proc.	Dehnung in Proc. für 20 cm	Wöhler's Summe	Tetmajer's Qualitätscoeffic.	Anzahl d. Schläge	Durchbiegung b. 1. Schlag cm	Bemerkungen
1	0,390	0,800	0,028	0,035	0,060	7,30	42,2	20,0	115,2	1,46	2	13,2	Kein Bruch
2	0,300	0,910	0,040	0,060	0,080	6,06	40,2	23,0	100,8	1,39	4	11,1	"
3	0,320	0,850	0,050	0,050	0,060	5,81	44,2	23,0	102,3	1,34	2	13,5	"
4	0,340	0,890	0,060	0,050	0,070	5,47	44,2	23,0	98,9	1,26	2	15,0	"
5	0,300	—	0,020	0,050	0,070	6,04	46,2	25,0	106,6	1,51	4	11,6	"
6	0,300	0,760	0,030	0,050	0,070	6,74	50,0	25,0	117,4	1,72	3	9,1	"
7	0,320	0,760	0,050	0,050	0,070	6,00	46,2	25,0	106,2	1,50	2	14,2	"
8	—	—	—	—	—	6,04	46,2	24,5	106,6	1,23	4	9,5	"

Diese aussergewöhnlich hohen Qualitätszahlen sind erklärlich, wenn man vernimmt, dass aus jedem Gussblocke 8 Stück 8-Meter-Schienen gewalzt wurden! — Auch hinsichtlich des Verhaltens der Siliciumstahlschienen liegen aus Finnland unseren Erfahrungen entsprechende Beobachtungen vor. Stahlschienen mit einem Gehalt an: Kohlenstoff von 0,106 bis 0,114 Proc.; Mangan von 0,592 bis 0,828 Proc., Silicium von 0,423 bis 0,435 Proc. haben keine günstigen Resultate ergeben. „Wir haben“, schreibt Frosterus, „eine nicht unbedeutende Menge von Brüchen, wobei die Schienen geneigt sind zum Spalten.“ — Auf einer andern finnländischen Bahn sind vom 18. Januar bis 18. Juni d. J. bei sehr mildem Winter 56 Schienenbrüche vorgekommen. Frosterus hatte 16 Stück dieser Schienen näher geprüft und findet neben sehr bedenklichem Verhalten unter dem Schlagwerke die in der Tabelle IV (S. 138) mitgetheilten Resultate.

Tabelle IV.

Nr.	Kohlenstoff	Mangan	Silicium	Phosphor	Kupfer	Zugfestigkeit tn für qcm	Contraction in Proc.	Dehnung in Proc. für 20 cm	Wöhler's Summe	Tetmajer's Qualitätscoeffic.	Bemerkungen
1	0,380	0,100	0,390	0,100	—	6,47	43,8	20,5	108,5	1,32	Bruch beim 2. Schlag
2	—	—	0,230	0,118	—	6,16	40,0	20,5	101,6	1,26	„ „ 1. „
3	—	0,100	0,235	0,083	—	6,16	47,5	21,0	109,1	1,29	„ „ 1. „ in 3 St.
4	0,360	—	0,290	0,139	—	6,16	47,5	21,5	109,1	1,32	„ „ 1. Schlag in 3 St.
5	0,340	0,150	0,475	0,138	—	7,13	28,0	18,0	99,3	1,28	„ „ 2. Schlag
6	—	0,250	0,290	0,143	0,250	6,80	40,0	18,5	108,0	1,26	„ „ 2. „
7	—	0,200	0,365	0,143	0,20	7,46	40,0	20,0	114,6	1,49	„ b. 1. Schlag in mehr. St.
8	—	0,150	0,480	0,140	0,20	6,47	36,0	20,0	100,7	1,29	„ b. 1. Schlag in 3 Stücke

Sieht man vom Einflusse des Phosphors auf die Brüchigkeit des Materials ab, so lassen sich im übrigen all die bemerkenswerthen Erscheinungen und Widersprüche aus den Structurverhältnissen, welche die Gussblöcke, sei es durch fremde Beimengungen, sei es durch Temperaturverhältnisse des Metallbades beim Abguss oder während der weiteren Verarbeitung, annehmen können, in natürlichster Weise erklären. Bekanntlich ist das weichste und reinste Flusseisen das verhältnissmässig blasenreichste; das kohlenstoffarme, reine Metall verhält sich unruhig beim Abgusse und liefert infolge seines Gehaltes an Gasen und Oxyden stark poröse, oft löcherige Gussblöcke. Zur Entfernung der Gase und Reduction der Oxyde stehen dem Hüttenmanne mechanische und chemische Hülfsmittel zur Verfügung. Zu letzteren, die wohl die gebräuchlichsten sind, gehören der Kohlenstoff, das Mangan und das Silicium. Jedes dieser Mittel vermag in der That das von Haus aus blasige Flussmetall zu dichten. Hält man fest, dass der reinste gleichzeitig der beste und zuverlässigste Constructionstahl ist, so folgt naturgemäss, dass bei Verhüttung entsprechend reiner Rohmaterialien es als Ideal der Bessemerei bleiben wird, die Hitze abzubrechen, sobald der gewünschte Kohlungsgrad erreicht ist, dem Metallbade blos jene geringe Menge an fremden Stoffen beizugeben, welche zur weiteren Verarbeitung nöthig sind, und die allfällig noch vorhandenen Blasen durch ein möglichst kräftiges Durcharbeiten des Materials unschädlich zu machen. Aus praktischen Gründen pflegt man jedoch bis zur Grenze der Entkohlung, bei basischer Zustellung behufs Entphosphorung des Metalles noch weiter zu blasen, das Metallbad durch Zuschläge auf den gewünschten Grad zurückzukohlen und gleichzeitig zu dichten. Dabei kann als feststehend angenommen werden, dass im allgemeinen das Mangan als solches oder

in Verbindung mit dem Kohlenstoffe der Zuschläge (Spiegeleisen, Ferromangan) die Blasen des erstarrenden Giessblockes nach innen treibt, das Metall also von aussen nach innen dichtet, während das Silicium geradezu entgegengesetzt wirkt. Nach Beobachtungen des Ing. Sattmann[1]) scheint auch die Temperatur des Stahlbades beim Abgusse ähnlich zu wirken. Während beim heiss gegossenen Stahl die Bläschen sich in Nähe der Gussblockoberfläche gruppiren, gibt der richtig temperirte Stahl Blöcke mit dichtem Kern und einem 3 und mehr Centimeter dichten äusseren Ring. — Eine beigeheftete Tafel soll im Bilde die beschriebenen Structurverhältnisse der chemisch gedichteten Gussstahlblöcke veranschaulichen. Die Versuche zeigen, dass sowohl durch Silicium als Mangan-Zusätze dichte Stahlblöcke erzielt werden können. Da jedoch sowohl die Menge der Oxyde als auch die Reaction der Zuschläge keineswegs bei jeder Ladung die nämliche ist und man, ohne die Gussblöcke zu kratzen und zu brechen, mit Sicherheit nicht erkennen kann, ob man es mit einer theilweisen oder vollkommenen Silicium- oder Manganwirkung zu thun hat, so bleibt die Gefahr, blasigen Stahl in die Schiene zu bekommen, in keinem Falle gänzlich ausgeschlossen. Während aber Siliciumzuschläge die Blasen an die Umfassungsflächen der Stahlblöcke treiben, daher unganze Laufflächen und, was hinsichtlich der Bruchgefahr der Schiene noch belangreicher ist, in den meist beanspruchten Fasern einen unganzen Fuss geben können, tritt die Blasenzone beim Manganstahl nach der Blockmitte und kann dort wohl noch auf das Resultat der Zerreissungsprobe, niemals aber auf den Werth und die Haltbarkeit des fertigen Produktes Einfluss üben. Bringt man schliesslich das Maass der Durcharbeitung des Stahlblocks zur Schiene und die Lage der gestreckten Siliciumblasen in Anschlag und berücksichtigt, dass derzeit die Probestäbe zu Zerreissungversuchen aus der Mitte der Kopffläche herausgearbeitet werden, so muss Jedermann einleuchten, weshalb brüchige, oder im Betriebe gebrochene Schienen in der Regel brillante Zerreissungsproben liefern. — Es wird ferner erwähnt, dass der Siliciumstahl die hohe Temperatur des Manganstahls nicht verträgt, somit alle Nachtheile in sich birgt, die der verhältnissmässig kalten Walzerei eigenthümlich sind. Der Siliciumstahl bedingt grosse Gewandtheit und Aufmerksamkeit der Feuerhaltung im Rollofen wie im Schweissofen. Warme Siliciumstahlblöcke werden schon beim Vorblocken gern kanten- und flächenrissig und es können die feinen, verwalzten, an der Schienenoberfläche kaum wahrnehmbaren Haarrisse mit zur Brüchigkeit der Siliciumschiene beitragen.

Darnach kann die Zerreissprobe allein kein sicheres Kennzeichen für den Werth der Schiene beanspruchen. Vollends werthlos, den Producenten unberechtigterweise schädigend, ist die neuerdings aufgetauchte Mikrobensucherei in den Bruchstücken von Zerreissungsproben. An Stelle dieses zweifelhaften Verfahrens zur Aufklärung der Wider-

1) Stahl und Eisen 1884 S. 266.

sprüche der Zerreissungsproben scheint es viel rathsamer, sachlich ungleich richtiger, die Schiene selbst hinsichtlich ihres Verhaltens gegen lebendige Kräfte, insbesondere Schlag- und Stosswirkungen gründlich zu untersuchen. Auch die Art der Entnahme von Probestäben zu Zerreissungsversuchen, die bekanntlich ganz willkürlich aus der Mitte des Schienenkopfes erfolgt, bedarf im Interesse der richtigen Beurtheilung der obwaltenden Verhältnisse einer gründlichen Reform. Durch die Zerreissprobe sollte doch mindestens festgestellt werden, ob der der Abnutzung unterworfene Theil der Kopffläche und die meist beanspruchten Fasern des Schienenfusses gesundes Material von vorgeschriebener Beschaffenheit enthalten. Es empfiehlt sich daher, vom jetzigen Gebrauch abzuweichen und aus jeder zur Probe bestimmten Schiene Flachstäbe mit 2,5 bis 3,5 Quadratcentim. Querschnittsfläche aus der unmittelbaren Nähe der Lauffläche und der äussersten Fasern des Fusses herauszuarbeiten und an diesem die Qualitätsprobe auszuführen. Damit umgeht man die etwa vorhandene Zone der Manganblasen, tritt dafür in jene der gefährlichen Silicium- bezieh. heissen Stahl-Blasen und gewinnt den Vortheil, ein zuverlässiges Material zur Beurtheilung des Zusammenhangs zwischen der Materialqualität und den Wirkungen der Schlagversuche, zwischen Materialqualität und dem Verschleiss der Schiene durch Abnutzung, Quetschungen u. s. w. zu erhalten. — Insbesondere wird angerathen, die schädliche Beimengung an Silicium, Phosphor und Schwefel durch Feststellung einer zulässigen oberen Grenze einzudämmen; die Nachweisleistung des Einhaltens dieser Grenze sind der Qualitätsprobe gleichwerthig zu bezeichnen.

Canesson und Couard[1]) besprechen die Abnutzung der Stahlschienen. Letzterer zeigt, dass die Schienen am besten den Brüchen und sonstigen gelegentlichen Beschädigungen widerstehen, deren Stahl am kohlenstoffreichsten und am wenigsten biegbar war und den meisten Widerstand bei den Zerreiss- und Schlagproben zeigte; das Gleiche gilt auch hinsichtlich des Verschleisses. Martinstahl zeigte im Vergleich mit dem Bessemerstahl, selbst bei gleichem Kohlenstoffgehalte, eine geringere Zerreissfestigkeit (72 Kilogrm. an Stelle von 93), hielt weniger bei der Biegeprobe (54 Tonnen an Stelle von 82) aus, zeigte bei derselben Belastung viel stärkere vorübergehende Durchbiegungen (9,1 Millim. anstatt 8,9) und nahm bei der gleichen Probe viel grössere bleibende Durchbiegungen (4,8 Millim. anstatt 0,0 unter 35 Tonnen), bei der Schlagprobe (17 Millim. an Stelle von 5,5 bei einer Fallhöhe von 2,50 Meter und einem Bär von 300 Kilogrm.) und nach dem Bruch bei der Zerreissprobe (10 Proc. anstatt 5 Proc.) an. Es wird die Abwesenheit des Siliciums, welches sich in erheblicher Menge im Stahl vorfindet, als Grund dieser Minderwerthigkeit der Martinstahlschienen angegeben. Nur eine Ausnahme gibt es, nämlich dann, wenn die Schienen

1) Revue generale des chemins de fer 1884 Nr. 3; Stahl und Eisen 1884 S. 87, 296 und 528.

starker Verrostung ausgesetzt sind, wie z. B. in Tunnels; abgesehen von denselben glaubt Couard es als zweifellos bewiesen zu haben, dass der harte Stahl sich zur Erzeugung der Schienen besser eignet als der weiche, ein der früher von Dudley aufgestellten Behauptung gerade entgegengesetztes Ergebniss (vgl. J. 1882. 20; 1883. 18 u. 28).

Nach M. Troilius[1]) haben englische, deutsche und amerikanische Bessemerschienen folgende Zusammensetzung:

	England	Deutschland	Amerika
Kohlenstoff . .	0,35 bis 0,45	0,20 bis 0,30	0,35 bis 0,40
Silicium . . .	0,05 „ 0,1	0,15 „ 0,25	0,03
Mangan . . .	0,55 „ 1,0	0,40 „ 0,55	1,0
Phosphor . .	0,05 „ 0,07	0,1 „ 0,2	0,07 bis 0,11
Schwefel . .	0,06	0,05	0,07 „ 0,1
Kupfer . . .	Spur bis 0,08	0,08 bis 0,2	0,08 „ mehr

Mangan.

W. Hampe[2]) bespricht die maassanalytische Bestimmung des Mangans. Zur Prüfung des Verfahrens von Galbraith (J. 1876. 19) löste er das zu untersuchende Ferromangan oder Spiegeleisen in einem grossen Porzellantiegel in Salpetersäure, dampfte zur Trockene, zersetzte die Nitrate zunächst, um Stäuben zu verhüten, auf einem Luftbade und glühte dann den Rückstand 10 bis 40 Minuten über einem vierfachen Brenner. Zu den Oxyden wurde eine genau abgewogene Menge fettes Ammonium-Ferrosulfat gegeben, mehr als ausreichend zur Umsetzung des Manganoxydes nach der Gleichung $Mn_2O_3 + 2FeO = 2MnO + Fe_2O_3$, dann in den bedeckten Tiegel Kohlensäure geleitet, um die Luft abzuhalten, und 20 Kubikcentim. concentrirte Salzsäure zugefügt. Auf diese Weise erfolgte beim Erwärmen ohne jede Chlorentwickelung eine rasche Lösung des Rückstandes, während Stunden dazu erforderlich waren, wenn man Ferro-Ammoniumsulfatlösung anwandte; durch letztere ward die Salzsäure zu weit verdünnt, um auf die geglühten Oxyde schnell einwirken zu können. Die erkaltete Flüssigkeit ward in ein Becherglas gespült, auf etwa 0,75 Liter verdünnt und mit Chamäleon austitrirt. Hampe erhielt aber keine übereinstimmenden und richtigen Resultate. Glüht man nicht stark und anhaltend genug, so bleibt dem Manganoxyde Superoxyd beigemengt, glüht man zu stark, so bildet sich etwas Mn_3O_4. Das Verfahren ist also unbrauchbar. — Das Verfahren von Volhard ist zu umständlich, das von Särnström (J. 1883. 19) gibt ausserdem unsichere Resultate. — Das Schöffel-Donath'sche Verfahren (J. 1883. 15) beruht auf der unrichtigen Voraussetzung, dass bei dem Eintröpfeln der Manganlösung in die alkalische Chamäleonlösung von Anfang an oxydulfreies Superoxyd ausfalle. Dies geschieht nicht, sondern die einfallenden Tropfen

1) Jern-Kont. Annaler 1883 Nr. 7; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 276.
2) Chemikerzeit. 1883 S. 1103.

des Manganosalzes geben mit der Sodalösung sofort eine Fällung von Carbonat, und dieser Niederschlag wird nur allmählich durch das Permanganat höher oxydirt, um so langsamer, je weniger von letzterem vorhanden ist. Setzt man zu der verdünnten Sodalösung nur so viel Chamäleon, dass sie blass, aber deutlich rosa gefärbt erscheint, und lässt man nun einen Tropfen reine Manganonitratlösung in die siedend heisse Flüssigkeit fallen, so sieht man in derselben einen weisslichen Niederschlag von Mangancarbonat entstehen, welches darin niedersinkt und erst allmählich sich bräunt in dem Maasse, als er mit immer neuen Theilen der Flüssigkeit in Berührung kommt und Chamäleon vorfindet. Unter den obwaltenden Umständen hat das entstehende Mangansuperoxyd auch volle Gelegenheit, seine Neigung zur Bindung von Manganoxydul zu befriedigen. Es entsteht wohl zunächst die Verbindung $MnO . 5MnO_2$, die zur gänzlichen Ueberführung in Superoxyd durch Chamäleon längere Zeit bedarf. Auf diese Weise kommt es, dass man zur Entfärbung einer abgemessenen Chamäleonmenge nach dem Schöffel-Donath'schen Verfahren stets erheblich mehr Manganonitrat aufwenden muss, als der Gleichung $3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2$ entspricht. Lässt man zwischen den einzelnen Zusätzen der Mangansalzlösung nicht mehr Zeit verfliessen, als gerade zum Aufkochen und Klärenlassen erforderlich ist, was hier schneller erfolgt als bei der Särnström'schen Methode, so gebraucht man am meisten Mangansalz bis zum Eintritte der Farblosigkeit; macht man längere Pausen, während derer man erhitzt, so gebraucht man etwas weniger. Fügt man nach gerade eingetretener Entfärbung wieder Chamäleon zu, kocht auf und lässt absitzen, so verschwinden die ersten kleinen Portionen verhältnissmässig rasch, bald aber immer langsamer, erst nach 2- bis 4stündigem Kochen, bis dann schliesslich die Farbe stehen bleibt; jetzt entspricht die gesammte Menge des verbrauchten Chamäleons dem angewendeten Mangan wenigstens annähernd. Aber selbst wenn vollständige Uebereinstimmung stattfände, hätte das Zurücktitriren doch keinen praktischen Nutzen, da es viel zu viel Zeit in Anspruch nimmt. — Die Verfahren von Kessler und Pattinson sind zu umständlich.

Hampe empfiehlt nun die Fällung des Mangans mit Kaliumchlorat oder Kaliumbromat. Er löst 1 Grm. Ferromangan o. dgl. in einem langhalsigen Kolben in 20 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf, ohne Zusatz von Wasser, um gleich eine genügend concentrirte Flüssigkeit zu erhalten. Die Lösung erfordert $^1/_4$ bis höchstens $^1/_2$ Stunde, je nachdem das Eisen mehr oder weniger fein zertheilt war, geht also bei Ferromanganen viel schneller von Statten, als eine Lösung derselben in Salzsäure oder Schwefelsäure. Auch entstehen nicht, wie bei diesen Säuren, Kohlenwasserstoffe, welche das Innere des Kölbchens fettig überziehen. Ist völlige Auflösung erfolgt, so fügt man 8 bis 10 Grm. festes Kaliumchlorat oder -Bromat auf 2 bis 3 Male hinzu, zwischen jedem Zusatze etwa 10 Minuten lang die Flüssigkeit aufkochend. Reichliche Mengen von brom- bez. chlorhaltigen Dämpfen entweichen. Nachdem die letzte Portion des Salzes hinzugegeben ist, bleibt das Kölbchen noch

mindestens 1,5 Stunden heiss stehen; durch Abdampfen vermindert sich das Volumen der Masse hierbei auf etwa die Hälfte. Dann wird mit heissem Wasser verdünnt und der Niederschlag durch das inzwischen hergestellte Asbestfilter abfiltrirt, vollständig ausgewaschen, in das Kölbchen zurückgebracht, etwas Natriumbicarbonat hineingeworfen und verdünnte Schwefelsäure zugegeben, so dass die entweichende Kohlensäure die Luft aus dem Kolben verdrängt. Dann lässt man aus einer in Zehntelkubikcentimeter getheilten Bürette eine zur Umsetzung mit dem vorhandenen Mangansuperoxyd mehr als genügende Menge einer Ferro-Ammoniumsulfatlösung einlaufen, verschliesst das Kölbchen mit einem Kautschukventile und erwärmt auf dem Sandbade unter öfterem Umschütteln. Sobald der braunschwarze Niederschlag völlig verschwunden ist, kühlt man das Kölbchen ab und titrirt mit Chamäleonlösung zurück. Eisen- und Chamäleonlösung sind möglichst gleichwerthig gestellt. — Um manganreiche und -arme Produkte mit gleicher Schärfe untersuchen zu können, wendet man entweder mehrere verschieden starke Lösungen (1 Kubikcentim. = 0,005 Grm. Mn; 1 Kubikcentim. = 0,001 Grm. Mn; 1 Kubikcentim. = $^1/_{10}$ dieser Stärken) zur Titration an und lässt die Einwage constant (= 1 Grm.), oder man wechselt diese entsprechend (0,20 bis 5 Grm.) und benutzt Lösungen von nur einem Titer (1 Kubikcentim. = 0,001 Grm. Mn). Da die Umsetzung des Mangansuperoxyds mit Ferrosalzen nach $MnO_2 + 2FeO = MnO + Fe_2O_3$ verläuft, und die Titration des Eisens durch Chamäleon nach der Gleichung: $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O$ vor sich geht, so müssen abgewogen werden zur Herstellung von 1 Liter Eisenlösung, von der 1 Kubikcentim. 0,005 Grm. Mn. entspricht, 71,4085 Grm. Ammonium-Ferrosulfat, und für eine gleichwerthige Chamäleonlösung 5,75475 Grm. $KMnO_4$.

In vielen Laboratorien fällt man aus der essigsauren Lösung das Mangan durch Brom; hierbei geht das in kleiner Menge vorhandene Nickel mit in den Niederschlag von Mangansuperoxyd; in gleicher Weise verhält sich Kupfer, welches hier aber nur dann vorhanden sein kann, wenn die ursprüngliche Lösung des Ferromangans nicht mit Schwefelwasserstoff behandelt war. Endlich geht auch Kalk, welcher aus den Bechergläsern gelöst wurde, oder aus den Reagentien stammte, bei der Bromfällung mit in den Niederschlag. Wird nun dieser Niederschlag direkt durch Glühen in Mn_3O_4 verwandelt und dieses ausgewogen, so erhält man einen zu hohen Mangangehalt, auch wenn bei der Bromfällung keine Natronsalze zugegen waren, man also zur Trennung des Mangans vom Eisen Ammoniumacetat benutzt hatte.

Das schon von Kobell 1859 für maassanalytische Zwecke vorgeschlagene Manganiphosphat verwerthet Hampe in folgender Weise. Man löst 0,25 bis 1 Grm. der Eisen-Manganlegirung in 10 bis 20 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in einer bedeckten Porzellanschale auf, fügt der Lösung etwa 2 Grm. festes salpetersaures Ammon zu, spritzt das Deckglas ab und dampft auf dem Wasserbade zur

Trockene. Nunmehr entfernt man aus letzterem das Wasser, so dass es als Luftbad wirkt, und zersetzt durch langsam gesteigerte Temperatur allmählich die Nitrate. Sodann erhitzt man die Schale noch kurze Zeit mässig über einer einfachen Spiritus- oder Gasflamme, bis keine Spur von rothen Dämpfen mehr entweicht und die letzten Reste von salpetersaurem Ammon völlig entfernt sind. Man gibt zu dem Gemenge von Eisenoxyd, Manganoxyd und -superoxyd je nach der angewendeten Eisenmenge 15 bis 40 Kubikcentim. reine Phosphorsäure vom spec. Gew. 1,70, zerreibt die Oxyde möglichst mittels eines dicken, rund geschmolzenen Glasstabes, legt ein Deckglas über und stellt die Porzellanschale wieder auf ein trockenes Wasserbad, welches auf etwa 140° erhitzt wird. Die Oxyde lösen sich allmählich auf, wobei die prachtvoll violette Farbe des Manganiphosphats immer schöner hervortritt. Von Zeit zu Zeit rührt man um und zerdrückt noch vorhandene Klümpchen der Oxyde, um die Auflösung zu befördern; etwa 6 Stunden sind dazu erforderlich, oft auch noch längere Zeit, bis zu 10 Stunden. Man kann dies der Methode zum Vorwurfe machen, doch darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass jener Lösungsprocess so gut wie keine Arbeit erfordert. Erheblich über 140° darf die Temperatur nicht gesteigert werden, weil sonst metaphosphorsaures Manganoxyd entsteht, welches sich weder in Wasser, noch Säuren löst. Hat sich durch unvorsichtiges Erhitzen diese blassrothe Verbindung gebildet, so ist die Analyse verdorben. Das Bedeckthalten der Schale ist nothwendig, um Staub abzuhalten, der reducirend wirken würde. Zeigen sich beim Umrühren der tief violetten Masse mit dem Glasstabe keine ungelösten, schwarzen Körnchen mehr, so lässt man erkalten, gibt etwa 300 bis 400 Kubikcentim. Wasser hinzu, worin sich die zähe Masse beim Umrühren klar auflöst und titrirt in der Schale mit Ferro-Ammoniumsulfatlösung (die für je 1 Liter 10 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure erhielt), bis die Purpurfarbe verschwunden ist und die Flüssigkeit farblos erscheint. Statt dessen kann man auch einen Ueberschuss von Eisenlösung zusetzen und mit Chamäleon zurücktitriren. Beide Bestimmungen weichen nie mehr, als um höchstens 0,2 Kubikcentim. der Eisenlösung ab; dieser kleine Unterschied erklärt sich offenbar daraus, dass zum völligen Verschwinden der Farbe des Manganiphosphates ein sehr geringer Ueberschuss an Eisenlösung, und beim Zurücktitriren mit Chamäleon ein geringer Ueberschuss des letzteren zur Erzeugung der Rosafärbung nöthig ist.

Nach einem zweiten Vorschlage versetzt man die concentrirte Lösung der Probe in einer Porzellanschale mit 10 bis 40 Kubikcentim. Phosphorsäure von 1,70 spec. Gew., dampft zunächst auf dem Wasserbade ein und wenn kein Spritzen mehr zu befürchten ist, auf dem Luftbade, bis die Masse eine syrupförmige Beschaffenheit angenommen hat und Salzsäure oder Schwefelsäure ausgetrieben sind. Nachdem die Schale etwas erkaltet ist, fügt man 0,5 bis 1 Grm. zerriebenen Salpeter hinzu, führt ihn mit einem Glasstabe in die zähe Flüssigkeit, erhitzt etwa $^1/_2$ Stunde auf etwa 140° und gibt dann nochmals eben so viel Salpeter

hinzu. Nunmehr wird das Erhitzen auf dem trockenen Wasserbade bei etwa 140° so lange fortgesetzt (2 bis 3 Stunden), bis keine Salpetrigsäure mehr entweicht und auch der Geruch nach Salpetersäure unmerklich geworden ist. Erstere muss auf das Sorgfältigste entfernt werden, da sie bei Verdünnung der eingedampften Masse mit Wasser auf das Manganiphosphat reducirend wirkt; eine vollständige Beseitigung der Salpetersäure ist dagegen nicht unbedingt nothwendig, weil ein kleiner Rückhalt daran die nachfolgende Titration mit Ferro-Ammoniumsulfat nicht beeinträchtigt. In kalter verdünnter Lösung wirkt die Salpetersäure nicht auf das Eisensalz ein. Mit besonderer Vorsicht muss während des Eindampfens jede Spur organischen Staubes abgehalten werden. Die Titration geschieht wie oben, doch ist dieses Verfahren weniger genau als obiges. — Anfertigung, Aufbewahrung und Titerstellung weicht in nichts von dem bei der Kaliumchloratmethode beschriebenen Verfahren ab. Da der chemische Vorgang bei der Titration des Manganiphosphates ausgedrückt wird durch die Gleichung $Mn_2O_3 + 2FeO = 2MnO + Fe_2O_3$, so ist für Eisenlösungen, welche die nämliche Stärke haben sollen, wie die zur Titration von Mangansuperoxyd benutzten, nur halb so viel Ferro-Ammoniumsulfat im Liter aufzulösen, als dort. Vor der Auffüllung bis zur Marke fügt man auch hier auf jedes Liter 10 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Das Ferrosalz lässt sich bei dieser Titration nicht durch Oxalsäure ersetzen. — Erwähnt sei, dass die Porzellanschalen durch die heisse concentrirte Phosphorsäure stark angegriffen werden; ihr Boden nimmt bald eine rauhe Beschaffenheit an.

Bei der maassanalytischen Manganbestimmung nach William's Verfahren (J. 1882. 15) hat nach J. B. Macintosh[1]) der durch Kaliumchlorat gebildete Niederschlag die Zusammensetzung MnO_2, und nicht, wie Stone (J. 1883. 19) angibt, $10MnO_2 . MnO$. — Macintosh[2]) bestätigt ferner die Störung organischer Stoffe bei der maassanalytischen Bestimmung des Mangans mittels Permanganat.

A. Ledebur[3]) hat vergleichende Manganbestimmungen ausgeführt. Für die gewichtsanalytische Untersuchung wurde 1 Grm. des Eisenmangans in Salpetersäure gelöst, unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat eingedampft, in der Schale vorsichtig bis zum beendigten Entweichen saurer Dämpfe stärker erhitzt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, mit Wasser auf etwa 0,75 Liter verdünnt, nach Zusatz einer reichlichen Menge Ammoniumchlorid mit Ammoniumcarbonat bis zur beginnenden Trübung neutralisirt, mit 1 Kubikcentim. Essigsäure versetzt und gekocht. Der hierbei entstehende Eisenniederschlag wurde mit kochendem, etwas Ammoniumchlorid enthaltendem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und in ganz gleicher Weise ein zweites Mal gefällt. Aus den vereinigten Filtraten wurde der noch in Lösung gebliebene sehr kleine Rest Eisen durch einige Tropfen überschüssigen

1) Transact. Americ. Inst. Min. Eng. 10 S. 100.

2) Iron 24 S. 224.

3) Chemikerzeit. 1884 S. 910.

Ammoniaks in Siedhitze ausgefällt, nach dem Filtriren und Auswaschen ebenfalls wieder gelöst und nochmals gefällt. Das ammoniakalische Filtrat von beiden Niederschlägen, welches neben allem Mangan auch alles Kupfer, Kobalt und Nickel der Legirung enthielt, wurde mit Essigsäure deutlich angesäuert, worauf die zuletzt genannten drei Metalle durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wurden. Schliesslich wurde das Mangan durch Ammoniak und Ammoniumsulfid unter länger fortgesetztem Sieden der Flüssigkeit ausgefällt, mit Schwefel im Wasserstoffstrome nach Rose's Verfahren geglüht und als Mangansulfür gewogen. Der Mangangehalt betrug 46,22 Proc., die erforderliche Zeit 2 Tage.

Für die Bestimmung nach Volhard wurde wiederum 1 Grm. des Eisenmangans in Salpetersäure gelöst, wie bei der gewichtsanalytischen Untersuchung eingedampft, erhitzt und wieder in Salzsäure gelöst. Nunmehr wurde die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis alle Salzsäure verjagt war und die Schwefelsäure abzurauchen begann. Nach dem Erkalten des Rückstandes wurde Wasser bis zur vollständigen Lösung aller Salze hinzugefügt, die Flüssigkeit in einem Literkolben zuerst mit Natriumcarbonatlösung bis zur beginnenden Rothfärbung neutralisirt, dann mit geschlämmtem Zinkoxyd bis zur Ausfällung des Eisens versetzt, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und umgeschüttelt. Nachdem der Niederschlag sich grösstentheils abgesetzt hatte (wozu nur einige Minuten erforderlich waren), wurde die über demselben stehende Flüssigkeit durch ein trockenes Filter abgegossen, und für jeden anzustellenden Versuch wurden von dem Filtrate 200 Kubikcentim. (entsprechend 0,2 Grm. des zu untersuchenden Eisenmangans) abgemessen. Jede Probe wurde alsdann mit 2 Tropfen Salpetersäure versetzt, zum Sieden erhitzt und bis zur bleibenden Rothfärbung mit Chamäleonlösung titrirt, deren Eisentiter in bekannter Weise gefunden war. Durch Multiplication des Eisentiters mit 0,2946 erhält man den Mangantiter. Erforderliche Zeit 10 Stunden. — Die Volhard'sche Methode gewährt die Annehmlichkeit, dass man mit einer und derselben Lösung, wenn man in der beschriebenen Weise verfährt, mindestens vier Proben anstellen kann, ein Umstand, der besonders in solchen Fällen ins Gewicht fällt, wo es sich um sehr genaue Bestimmungen handelt. Dagegen erfordert das Titriren jeder einzelnen Probe ziemlich lange Zeit, da man nach dem Zusatze jedes Tropfens Chamäleonlösung, um die Färbung der Flüssigkeit erkennen zu können, erst warten muss, bis der entstehende Niederschlag von Manganhyperoxyd sich abgesetzt hat.

Die Kaliumchloratmethode nach Hampe (S. 142) erforderte 10 Stunden; davon waren allein 5 bis 6 Stunden zum Auswaschen der Niederschläge erforderlich. Unangenehm bleibt bei dieser Methode das erforderliche zweistündige Erhitzen des nur mit wenig Flüssigkeit vermischten Manganniederschlages in einem Becherglase oder Kolben bis nahe zum Sieden. Benutzt man das Sandbad oder eine freie Flamme dazu, so liegt die Gefahr eines Zerspringens des Gefässes sehr nahe, so dass das Volhard'sche Verfahren vorzuziehen ist.

Zur Ausführung der Pattinson'schen Methode wurden je 0,3 Grm. der Legirung in Königswasser gelöst, die Lösungen bis zum Brei verdunstet, in 5 bis 6 Kubikcentim. kaltem Wasser gelöst, mit trockenem kohlensaurem Calcium soweit neutralisirt, dass sich Eisen eben auszuscheiden begann, dann mit 50 Kubikcentim. einer 1,5proc. Chlorkalklösung versetzt und durch Zusatz von ungefähr 300 Kubikcentim. siedendem Wasser auf etwa 80° erwärmt. Nunmehr wurde unter stetem Umrühren der Flüssigkeit abermals Calciumcarbonat in kleineren Mengen nach und nach hinzugefügt, bis ein kleiner Ueberschuss desselben am Boden des Becherglases beim Emporheben desselben zu erkennen war. Nachdem der aus Eisenoxyd und Manganhyperoxyd bestehende Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde von der über demselben stehenden Flüssigkeit eine kleine Menge abfiltrirt und nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniumsulfid geprüft, ob alles Mangan ausgefallen war. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, sammt dem Filter in das früher benutzte Becherglas zurückgebracht, durch Zusatz von 50 Kubikcentim. saurer Eisenvitriollösung aufgelöst und nach Zusatz von etwa 150 Kubikcentim. Wasser mit Chamäleonlösung titrirt. Eine gleich grosse Menge der Eisenvitriollösung wurde in einem zweiten Glase ebenfalls mit der Chamäleonlösung titrirt, Zeitdauer 5,5 Stunden. — Pattinson's Methode lieferte nicht minder zuverlässige Ergebnisse als die Volhard'sche, während nur ungefähr die halbe Zeit oder wenig mehr zur Durchführung derselben erforderlich war. Pattinson sprach bei Veröffentlichung seines Verfahrens die Meinung aus, dass, wenn die zu untersuchende Probe Kupfer, Kobalt oder Nickel enthielte, wie es bei den meisten Roheisensorten und Eisenmanganen der Fall ist, diese Metalle in Form höherer Oxydationsstufen mit dem Mangan ausgefällt würden und dann ebenso wie das Manganhyperoxyd oxydirend auf die zugesetzte Eisenvitriollösung einwirken könnten. Die Fehler jedoch, welche hierdurch entstehen können, sind keineswegs so gross, als man im ersten Augenblicke vielleicht anzunehmen geneigt ist. Wenn Kupfer als Kupferoxyd gefällt wird, so löst es sich in der überschüssigen Schwefelsäure der Eisenvitriollösung einfach auf, ohne irgendwie auf den Eisengehalt zu wirken. Sollte es dagegen als Kupfersäure, Cu_2O_3, gefällt werden, was noch zweifelhaft erscheint, so würde die Reduction derselben nach der Formel $Cu_2O_3 + 2FeO = 2CuO + Fe_2O_3$ erfolgen, d. h. 1 Th. Kupfer würde etwa 0,9 Th. Eisen höher oxydiren und demnach bei der Manganbestimmung $0,9 \times 0,491 = 0,44$ Th. Mangan zu viel ergeben. Nun kommt aber ein Kupfergehalt von mehr als 0,4 Proc. nur höchst selten vor, und die meisten Eisenmangane enthalten nicht mehr als 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer. Im allerungünstigsten Falle würde mithin die Bestimmung des Mangans um 0,17 Proc. zu hoch ausfallen, während in den gewöhnlicheren Fällen der Irrthum weit hinter jener Ziffer zurückbleibt. — Wird Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 gefällt und durch Eisenoxydul zu Kobaltoxydul CoO reducirt, so entspricht 1 Th. Kobalt ebenfalls ungefähr 0,9 Th. Eisen oder 0,44 Th. Mangan. Bei 0,04 Proc.

Kobalt würde also der ganze Fehler sich auf 0,02 Proc. Mangan zu viel beschränken. Ebenso unbedeutend ist der Fehler, den ein etwa anwesender Nickelgehalt hervorrufen kann. — Wenn trotzdem mitunter die Manganbestimmung vermittels Pattinson's Methode in der Praxis zu hohe Ergebnisse geliefert hat, so kann nur eine ungenaue Arbeit, insbesondere die Benutzung eines zu grossen Filters und ein ungenügendes Auswaschen des Niederschlages die Ursache davon sein. Je grösser das Filter ist, desto leichter bleiben kleine Mengen der Chlorkalklösung in demselben zurück, welche später oxydirend auf die Eisenoxydullösung einwirken und demnach einen zu hohen Mangangehalt finden lassen. In Rücksicht auf diese Wirkung der Chlorkalklösung muss auch der Niederschlag in jedem Falle so lange ausgewaschen werden, bis eine nicht zu geringe Menge des Durchlaufenden (1 bis 2 Kubikcentim.), nachdem es in einem Probirröhrchen durch einen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, dann mit Stärkelösung und 2 bis 4 Tropfen Jodkaliumlösung versetzt worden war, auch nach einigen Minuten keine Blaufärbung mehr erkennen lässt, wenn man die Probe gegen weisses Papier hält. Nur wenn man in dieser Weise gewissenhaft prüft, kann man sicher sein, keine zu hohen Ergebnisse zu bekommen. Das Auswaschen bis zu vollständiger Reinheit des Niederschlages pflegt in 2 Stunden beendet zu sein. — Einen nachtheiligen Einfluss des Papierfilters auf die Ergebnisse der Bestimmung durch etwaige Einwirkung auf die Chamäleonlösung hatte Ledebur nicht bemerken können; nur hüte man sich so viel als thunlich, bei der Auflösung des Niederschlages in der Eisenvitriollösung das Filter zu Brei zu zerrühren, und höre mit dem Zusatze der Chamäleonlösung auf, sobald die erste Rothfärbung der ganzen Flüssigkeit erscheint. Dass bei Untersuchung von Legirungen und Erzen, deren Mangangehalt erheblich grösser als der Eisengehalt ist, ein Zusatz einer entsprechenden Menge manganfreier Eisenchloridlösung erforderlich sei, um den Eisengehalt annähernd bis zu dem Betrage des Mangangehaltes anzureichern, ist schon von Pattinson selbst hervorgehoben worden.

Ueber Manganstahl berichtet F. Gaütier[1]) auf Grund der Mittheilungen von Hadfield und Weekes namentlich über Stahlsorten mit 9 bis 15 Proc. Mangangehalt. — Darnach geschieht die Darstellung dieser manganhaltigen Stahlsorten in der Weise, dass man dem ruhig schmelzenden Stahle 80procentiges Ferromangan in solcher Menge hinzufügt, wie sie dem gewünschten Mangangehalt entspricht, dann schmilzt und giesst. Um Stahl mit einem Gehalte von 9 Proc. Mangan darzustellen, fügt man 11 bis 12 Proc. des 80procentigen Ferromangans mit 5,5 bis 6 Proc. Kohlenstoff hinzu, so dass der fertige Stahl 0,6 bis 0,7 Proc. Kohlenstoff enthalten wird. Will man Stahl mit 13,75 Proc. Mangangehalt gewinnen, so müssen 17 bis 18 Proc. der Legirung zugefügt werden; der Stahl enthält dann 0,9 bis 1 Proc. Kohlenstoff. — Die so gewonnenen Stahlarten sind leicht flüssig. Die Gussstücke besitzen

1) Génie civ. 5 S. 245.

eine beträchtliche Widerstandsfähigkeit gegen Stoss, wesshalb sie Hadfield zur Anfertigung von Geschossen und Schanzbekleidungen empfiehlt. Er hat aus diesen Stahlarten Aexte gegossen, welche, ohne vorher gehärtet zu sein, Eisen von 15 bis 20 Millim. Dicke zerspalteten. Die meisten dieser Stahlarten sind mittels Bohrer auf der Drehbank, ja sogar auf der Schmirgelscheibe, schwer zu bearbeiten. Hämmern und Strecken härten diese Stahlsorten; Anlassen ist wie bei dem Wolframstahl zur Darstellung von Werkzeugen nicht erforderlich. In grösseren Stücken ist dieser Stahl nicht magnetisch, wohl aber die Feilspäne. Geschmiedeter Stahl mit 9 Proc. Mangan besitzt eine Zugfestigkeit von 65 Kilogrm. bei 20 bis 21 Proc. Dehnung.

P. M. Parsons[1]) untersuchte die (mechanischen) Eigenschaften der Manganbronze.

C. Stöckmann[2]) macht geschichtliche Bemerkungen über die Einführung der Ferromanganfabrikation in Deutschland. Er versuchte bereits im J. 1877 einen Möller, welcher 42,12 Proc. Eisen, 11,31 Proc. Mangan und 18,37 Proc. Kieselsäure enthielt. Mit 45 Proc. Kalkzuschlag wurde ein Spiegeleisen mit 17,67 Proc. Mangan erhalten. Wäre alles Mangan reducirt, so hätte es 19,89 Proc. enthalten müssen; es waren also 81,3 Proc. des in der Möllerung vorhanden gewesenen Mangans reducirt worden. Die Hochofenschlacke war zusammengesetzt:

SiO_2	30,85		
Al_2O_3	8,33		
CaO	43,02		
MgO	6,50		
FeO	0,53	Fe	= 0,41 Proc.
MnO	4,23	Mn	= 3,28
CaS	6,41	S	= 2,85
	99,87		

Es verhielt sich hier der Sauerstoff in der Kieselsäure zum Sauerstoff in sämmtlichen Basen wie 10 : 11,42. Bemerkenswerth ist der ausserordentlich geringe Mangangehalt in der Schlacke. — Die zweite Möllerung enthielt 30,96 Proc. Eisen, 18,12 Proc. Mangan und 17,45 Proc. Kieselsäure. Dieselbe lieferte bei einem Kalkzuschlage von 39 Proc. ein Ferromangan mit 30,07 Proc. Mangan. Das theoretische Ausbringen würde ein Ferromangan mit 34,7 Proc. Mangan gewesen sein; es waren also 86,7 Proc. des in der Möllerung vorhandenen Mangans reducirt worden. Die Hochofenschlacke enthielt 4,3 Proc. Mangan und der Sauerstoff der SiO_2 verhielt sich zum Sauerstoff sämmtlicher Basen ohne MnO und FeO wie 10 : 12,41. Reines Karthagenaerz lieferte bei einem Kalkzuschlage von 28 Proc. ein Ferromangan mit 45,98 Proc. Mangan. Das theoretische Ausbringen an Ferromangan betrug 50,2 Proc. Mangan, es waren also 86,4 Proc. des vorhandenen Mangans

1) Iron 22 S. 486.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 725.

reducirt worden. Die Hochofenschlacke enthielt 8,39 Proc. Mangan und das Sauerstoffverhältniss der Säure zu dem der Basen war 10 : 13,35. — Jetzt wird fast allgemein nach diesem Verfahren mit hohem Kalkzusatz gearbeitet.

Kobalt und Nickel.

Nickelerze in den Ver. Staaten sind häufig von Chromerzen begleitet im Serpentin in Atlantic Slope, Pacific Slope und in Oregon, ferner finden sich Erze zu Litchfield, Conn., Lancester Gap, Pa. mit 2 bis 3 Proc. Nickel und in Nevada. Ein wasserhaltiges Silicat mit 30 Proc. Nickeloxyd findet sich in Douglass County, Oregon[1]).

In der Nickelgrube zu Senjen in Norwegen gewinnt man Pyrrhotit mit durchschnittlich 1,5 Proc. Nickelgehalt. Die Erze werden im Schachtofen mit Koks auf Stein geschmolzen, in Haufen von 100 bis 140 Tonnen 4 bis 5 Wochen geröstet, dann mit Schlacken auf Stein mit 22 bis 30 Proc. Nickel concentrirt, welcher nach Swansea verkauft wird[2]).

Nach J. Clark[3]) wird zur Trennung von Kobalt und Nickel das Salz im Wasser gelöst, mit der fünffachen Menge Ammoniumphosphat und der fünfundzwanzigfachen Menge Salzsäure versetzt, aufgekocht und noch heiss mit Ammoniak versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist. Die Lösung wird dann umgerührt, während sich das Kobalt als Kobaltammoniumphosphat in Form eines purpurnen Pulvers ausscheidet. Nachdem etwa 10 Tropfen Ammoniak zugegeben sind, wird noch einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann nach erfolgter Klärung abfiltrirt und der Niederschlag nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen als Kobaltpyrophosphat $Co_2P_2O_7$ bestimmt. Da häufig etwas Kobalt in dem blauen nickelhaltigen Filtrate zurück bleibt, so erhitzt man dasselbe auf 100°, bis sich etwas Nickel ausscheidet. Der Niederschlag ist röthlich bei Gegenwart, grün bei Abwesenheit von Kobalt. In ersterem Falle wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und in der angegebenen Weise das Kobalt abgeschieden, während man das nickelhaltige Filtrat mit dem Hauptfiltrate vereinigt. Das Nickel wird dann in der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag geglüht, in Königswasser gelöst, mit Natronlauge gefällt und als Oxyd gewogen.

Ueber die Verarbeitung des Nickelsteines in der Bessemerbirne macht P. Manhés in Lyon[4]) weitere Mittheilungen (vergl. J. 1883. 150). Er schmolz 3 Posten von je 25 Kilogrm. Nickelstein

1) School of Mines Quaterly 1883 S. 226.

2) Transact. Royal Geol. Soc. Cornwall; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 227.

3) Chemic. News 48 S. 263.

4) Mémoires Soc. des Ingén. civils 1884 S. 222 u. 715; Engin. Mining [illegible]3.

aus Berg-Seljen in Norwegen, welcher 16 Proc. Nickel enthielt, in einen Tiegel und goss ihn dann in eine Birne von gleicher Art, wie er sie bei der Verarbeitung des Kupfersteines gebraucht hatte. Der Winddruck betrug 350 bis 500 Millim. Quecksilbersäule; das Blasen wurde je nach 5, 10 und 15 Minuten Dauer mit folgenden Resultaten unterbrochen:

	Kupfer	Nickel	Eisen
I. Versuch.			
Vor dem Blasen . . .	5,86	16,30	22,40
Nach 5 Minuten . . .	11,00	30,73	—
Schlacke	0,05	1,51	—
II. Versuch.			
Vor dem Blasen . . .	5,86	16,94	22,40
Nach 10 Minuten . .	14,13	50,80	10,00
Schlacke	0,60	3,00	—
III. Versuch.			
Vor dem Blasen . . .	5,80	16,60	22,40
Nach 15 Minuten . .	11,30	70,06	1,20
Schlacke	0,30	4,00	—

Nach ferneren Angaben (D. R. P. Nr. 29006) werden die natürlich vorkommenden Schwefel- und Arsenverbindungen des Nickels, Kobalts und Kupfers zunächst von ihren Gangarten durch Schmelzungen mit oder ohne Zusatz eines Flussmittels befreit. Der erhaltene Rohstein wird in einer Birne bis zu dem beinahe vollständigen Verschwinden des Eisens behandelt. Das Eisen verschwindet nämlich gleichzeitig mit den Metalloiden, wenn aber auch nicht mehr als 1 bis 2 Proc. desselben in der Masse verbleiben, so enthält diese doch noch etwa 15 Proc. Schwefel oder Schwefelarsen, und das Nickel, vorzüglich aber das Kobalt, würden bei weiterem Blasen anfangen, sich zu oxydiren, was man verhüten muss. Die Masse, welche noch Schwefel oder Arsen und Schwefel in gewissem Verhältniss enthält, bricht und pulverisirt sich ferner noch leicht und wird von Säuren angegriffen. Die aus der Birne kommende Masse enthält also noch 15 bis 20 Proc. Metalloide und 1 bis 2 Proc. Eisen, das Uebrige ist Nickel, Kobalt und Kupfer. Sie kann leicht nach dem Lösen in Salzsäure auf nassem Wege verarbeitet, oder die leicht brech- und pulverisirbare, die Elektricität gut leitende Schwefelverbindung kann nach bereits bekanntem Verfahren mittels Elektrolyse zerlegt werden. Für den Fall, dass man eine Legirung der in der angereicherten Schwefelverbindung enthaltenen Metalle erzielen will, oder wenn es sich darum handelt, eine reiche, wenig oder fast gar nicht Schwefel enthaltende Legirung direkt zu behandeln, genügt es, die Massen in irgend einem passenden Ofen umzuschmelzen und sie in der Birne zu behandeln, um eine Legirung aller Metalle der Verbindung, welche weniger leicht oxydirbar sind als das Eisen, zu erhalten. Diese Legirung enthält dann nur noch Spuren von Eisen und Schwefel. Man vollendet diese Raffinirung durch eine Schmelzung in Gegenwart eines Ueberschusses an Kohle und Kalk, so dass der Schwefel in die Schlacke geht. — Wenn man z. B. im Ofen ein Nickel- oder Kobalterz einschmilzt, das annähernd folgende Zusammensetzung hat:

Nickel	3,0
Kobalt	1,0
Kupfer	0,5
Eisen	23,0
Schwefel	42,5
Gangmasse	30,0
	100,0

so erhält man einen an Nickel armen Rohstein von annähernd folgender Zusammensetzung:

Nickel	6,00
Kobalt	2,00
Kupfer	0,75
Eisen	38,25
Schwefel	53,00
	100,0

Wenn man einen derartigen Rohstein in die Bessemerbirne bringt, so wird das darin enthaltene Eisen oxydirt und geht in die Schlacke. Ebenso oxydirt eine gewisse Menge Schwefel. Man stellt indessen das Blasen und die Entschwefelung in dem Augenblicke ein, wo man die vom Kupfer herrührende grüne Flamme erblickt, um nicht die Oxydation dieses Metalles und des Nickels und Kobalts zu bewirken. Man sticht alsdann einen angereicherten Rohstein ab, dessen Zusammensetzung etwa folgende ist:

Nickel	55
Kobalt	15
Kupfer	6
Eisen	2
Schwefel	22

Die Schlacke enthält dann ungefähr 3 bis 4 Proc. Nickel, etwas Kobalt und Kupfer, und man gewinnt dieses Metall wieder, indem man die Schlacke als Zuschlag zum neuen Erz in den Ofen wieder einbringt. — Wesentlich dasselbe Verfahren haben P. C. Gilchrist und S. G. Thomas patentirt erhalten (Engl. P. 1882. 1690).

Zur Gewinnung von Kobalt und Nickel aus den Erzen sollen dieselben nach J. B. Readman in Glasgow (Engl. P. 13. Nov. 1883) gepulvert mit einer Lösung von Eisen-, Calcium- oder Magnesiumchlorid behandelt werden, während H. Herrenschmidt in Sidney (Amer. P. Nr. 303 514) die gepulverten Kobalterze mit schwefelsaurem Eisen behandeln will.

Zur Herstellung von oxydfreiem Nickel wird nach Selve und Lotter in Altena (D. R. P. Nr. 25 798) der Sauerstoff, welchen das schmelzende Nickel aufnehmen würde, durch Zusatz von während des Processes aus Manganoxyden erhaltenen Mangan entfernt, während das entstehende Manganoxyd oder Oxydul in die Schlacke übergeht. Nickeloxyd wird mit einem Oxyde des Mangans (in der Regel reichen 2,5 bis 3 Proc. Mangansuperoxyd aus) in Pulverform innig gemischt, dann in die übliche Form von Würfeln, Scheibchen u. s. w.



gebracht und so gemeinschaftlich reducirt. Wird nun die innige Mischung beider Metalle zu geeigneten Gusstücken geschmolzen, so absorbirt das metallische Mangan den Sauerstoff, den sonst das Nickel beim Schmelzen aufnehmen würde, für sich und scheidet sich als Manganoxyd oder -Oxydul als Schlacke aus.

Th. Fleitmann in Iserlohn (D. R. P. Nr. 23 500) hat ferner gefunden, dass der zur Erzielung einer vollkommenen Schweissung von Kobalt und Nickel, sowie Legirungen derselben mit Eisen, Stahl u. dgl. erforderliche Luftabschluss sich auch erreichen lässt durch Vernieten und Verstemmen der Kanten der zum Zwecke des Schweissens auf einander gelegten Metallplatten oder Platinen. Zur leichteren Erzielung einer vollkommenen Luftdichtigkeit können schmale Streifen eines weichen Metalles, wie Zinn oder Blei oder deren Legirungen, zwischen die Kanten vor dem Nieten gelegt werden. Es kann ferner der luftdichte Abschluss dadurch erzielt werden, dass man die an den Kanten mit wenigen Nieten verbundenen Platten seitlich mit einem feuerfesten Material, wie Lehm oder Thon, verstreicht, ehe sie der Glühhitze ausgesetzt werden. Es können statt dessen auch die Kanten an der Berührungsfläche verlöthet werden. Derselbe Zweck lässt sich erreichen durch Ueberziehen der zusammenzuschweissenden Flächen auf galvanischem Wege mit Silber, Zinn, Nickel oder einem ähnlichen Metalle.

Nach Dittmar[1]) eignet sich reines Nickel zur Herstellung von Tiegeln für Laboratorien. Es ist das reine Nickelmetall gegen caustische Alkalien widerstandsfähig[2]) und dem Silber vorzuziehen, da die daraus gearbeiteten Gegenstände nicht so leicht die Form verlieren, wie die aus Silber gefertigten und die Wärme nicht so gut leiten, wie letzteres, so dass man einen Tiegel aus Nickel, welcher halb mit kochender Kalilauge gefüllt ist, ohne Gefahr mit den Fingern halten kann. Der einzige Uebelstand, welchen die aus Nickel gefertigten Gegenstände besitzen, besteht darin, dass Unreinigkeiten, wie z. B. Eisenoxyd, die sich an die Wände angesetzt haben, mechanisch entfernt werden müssen, weil verdünnte Säuren das Nickel zu sehr angreifen würden. Ein Gleiches gilt von der Einwirkung des Ammoniaks, namentlich in Gegenwart von Luft. Hiervon abgesehen, sind Tiegel aus Nickel, seit einem Jahre fleissig benutzt, so gut, als ob sie eben aus der Hand des Fabrikanten kämen. Ein Tiegel aus Nickel, in welchem während 1 Stunde eine 60procentige Kalilauge zum Kochen erhitzt war, hatte auf eine Fläche von 90 Quadratcentim. 10 Milligrm. verloren. — Dittmar empfiehlt ferner für Tiegel folgende Legirung: 71 Th. Silber, 7 Th. Gold und 2 Th. Nickel. Das Gold und das Nickel werden in das geschmolzene Silber eingetragen. Ein Probirtiegel aus dieser Legirung diente 6 Monate lang zu zahlreichen Stickstoffbestimmungen organischer Stoffe, war also oft der Berührung mit schmelzendem Baryt und Aetznatron

1) Revue industr. 1884 S. 304.
2) Vgl. auch Mermet: Scientif. Amer. 49 S. 49.

ausgesetzt, allerdings in einer Wasserstoffatmosphäre, ohne erheblich angegriffen zu werden.

Zur Herstellung blasenfreier, sehr dehnbarer Gussstücke empfiehlt Fleitmann in Iserlohn (D. R. P. Nr. 28460) eine Legirung von Nickel mit 2 Proc. und mehr Magnesium. Eine solche Legirung bietet beim Zusatze zu manchen Metallbädern den Vortheil, dass nicht so leicht Explosionen zu befürchten sind. Wenn das Metallbad, zu welchem man Magnesium oder dessen Legirungen setzen will, Kohle enthält, so ist es zweckmässig, diese Kohle vorher durch einen Zusatz von Metalloxyd oder durch Einblasen von Luft zu entfernen. Im Falle hierbei ein zu grosser Ueberschuss von Sauerstoff aufgenommen worden ist, wodurch ein unnöthig grosser Verbrauch von Magnesium entstehen würde, kann dieser Ueberschuss in zweckmässiger Weise durch Einleiten eines reducirenden Gases (Kohlenwasserstoff, Wasserstoff oder Kohlenoxyd), oder auch durch Zusatz von etwas Manganmetall oder von Manganlegirung (Nickelmangan) beseitigt werden. Nach dieser vorhergehenden Behandlung erfolgt dann der Zusatz von Magnesium oder Magnesiumlegirung, wovon dann weniger als 0,05 Proc. genügt, um die gewünschte Wirkung zu erzielen (vgl. J. 1880. 160).

Walzbares Nickel und Kobalt. Nach Angabe der Berndorfer Metallwaarenfabrik in Berndorf (D. R. P. Nr. 28989) nimmt geschmolzenes Nickel oder Kobalt Kohlenstoff und Sauerstoff gleichzeitig auf. Beim darauf folgenden Erstarren solcher Güsse scheidet sich der grösste Theil des Sauerstoffes ab, und die erstarrte poröse Metallmasse ist wegen ihres grösseren oder kleineren Gehaltes an Kohlenstoff meist unschmiedbar. Es ist zwar leicht, durch längeres Schmelzen in Graphittiegeln, besonders unter einer Kohlendecke, den Sauerstoff vorher ganz zu entfernen; der Guss wird jedoch dadurch desto brüchiger, grauer und Gusseisen artiger, je länger das Metall flüssig erhalten wird, weil es immer mehr Kohlenstoff aufnimmt. Ueberhaupt ist, wenn man in Graphittiegeln schmilzt (und dieselben sind bis jetzt durch von Kohlenstoff freie Tiegel noch nicht zu ersetzen) und das Metall nicht durch Sauerstoff haltige Zusätze schützt, die Kohlenstoffaufnahme derartig schnell, dass das Metall stets nur in wenig brauchbarem, sehr Kohlenstoff haltigem und Gusseisen artigem Zustand erhalten wird. Aber auch bei Sauerstoffzufuhr erzeugter Guss, welcher, wenn derselbe nicht schliesslich unter einer Kohlendecke geschmolzen wird, in hohem Grade zum Steigen und Blasenbilden neigt, enthält etwas Kohlenstoff, welcher das Metall mehr oder weniger unschmiedbar macht. Diese Uebelstände sind dadurch zu vermeiden, dass man reines Nickel- oder Kobaltoxyd in Stücken bei nur mässiger Hitze reducirt und die so erhaltenen porösen Würfel mit einer 4procentigen Lösung von mangansauren oder übermangansauren Alkalien tränkt. Die Würfel werden dann getrocknet und im Tiegel geschmolzen, wobei die mangansauren und übermangansauren Salze den vom Gusse aufgenommenen Kohlenstoff unschädlich machen. Um den durch diese Salze in den Guss gebrachten Sauerstoff

ganz heraus zu bekommen, wird sobald, als die ganze Metallmasse in Fluss gerathen ist oder wenig später, etwas schwarzer Fluss, welchen man durch vorsichtiges Glühen von Weinstein bei Luftabschluss erhält, und Kohle zugefügt. Die vereinigte Wirkung der Kohle mit den aus dem schwarzen Flusse sich entwickelnden Kaliumdämpfen entfernen binnen kurzer Zeit den noch im Guss enthaltenen Sauerstoff. Statt dessen kann mit Erfolg auch Aluminium, Calcium, Calciumzink oder beliebige Gemenge aus zwei oder mehreren dieser Stoffe in Verbindung mit Holzkohle zum Entfernen der letzten Sauerstoffreste angewendet werden. Man verfährt dabei so, dass man meist so viel Holzkohle zusetzt, dass der Guss mit einer Schicht Kohle bedeckt erscheint, und durch diese letztere hindurch werden die betreffenden Metalle in die geschmolzene Nickel- oder Kobaltmasse eingeführt. Die Zusätze an Aluminium oder Calcium oder Calciumzink betragen am besten 0,001 der Metallmasse.

Um auf Metallen einen stärkeren Niederschlag von Kobalt und Nickel zu erhalten, als bisher möglich war, soll man nach J. Vandermersch in Brüssel (D. R. P. Nr. 23 716) dem Bade Borsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Gallussäure oder Pyrogallussäure zusetzen. Diese sollen die Unreinigkeiten in Lösung halten, so dass nur reines Metall niedergeschlagen wird. Ferner werden auf je 1 Liter des Bades 10 Tropfen Schwefelsäure, Schwefligsäure, Ameisensäure, Milchsäure u. dgl. zugegeben, wodurch angeblich die Polarisation des Arbeitstückes aufgehoben werden soll, so dass sich Nickel bezieh. Kobalt in starker Schicht ansetzen kann. — H. Fontaine[1]) bespricht die galvanische Vernickelung.

Aluminium und Magnesium.

H. Niewerth in Hannover (D. R. P. Nr. 26 182) mischt zur Herstellung von Aluminium Ferrosilicium mit Fluoraluminium in äquivalenten Verhältnissen und setzt das Gemenge der Schmelzhitze aus; es zersetzt sich dann die Beschickung in flüchtiges Fluorsilicium, Eisen und Aluminium, welche letztere beiden legirt sind. Um aus dieser Eisen-Aluminiumlegirung die werthvolle Aluminium-Kupferlegirung herzustellen, schmilzt man die Eisenlegirung mit metallischem Kupfer zusammen; es soll sich dann vermöge der grösseren Affinität das Kupfer mit dem Aluminium legiren und das Eisen nur einen geringen Gehalt von Aluminium behalten. Wenn man statt des reinen Fluoraluminiums Chloraluminium verwendet, so bildet sich angeblich Chlorsilicium und eine Legirung von Aluminium mit Eisen; reines Silicium soll mit Chloraluminium reines Aluminium liefern. (Ref. muss bezweifeln, dass diese Reactionen thatsächlich so glatt verlaufen, dass das Verfahren praktisch brauchbar ist.)

---

1) Revue industr. 1884 S. *383.

W. Frishmuth [1]) will geglühten Bauxit oder Korund in Retorten bis zur Verdampfung erhitzen. Die aufsteigenden Thonerdedämpfe treffen mit Natriumdampf zusammen; das gebildete Aluminium soll in Form eines feinen Staubes gewonnen werden, welcher durch Zusammenschmelzen mit Flussmitteln zu grösseren Kugeln zusammenfliesst. (Ob dieses Verfahren, wenn überhaupt praktisch ausführbar, vortheilhafter als das bisher übliche ist, erscheint doch fraglich.)

H. A. Gadsden in London (D. R. P. Nr. 27 572) stellt zunächst Chloraluminium dar und hieraus das Metall durch Einwirkung von Natriumdämpfen, welche sich durch Erhitzung einer Mischung von kohlensaurem Natrium mit Holzkohle entwickeln und in direkte Berührung mit dem Chloraluminium gebracht werden. Zu diesem Zwecke mischt Gadsden Korund, Bauxit o. dgl. mit ungefähr 10 Proc. Fluornatrium oder Fluorkalium, welchem eine gleiche Menge Fluorcalcium zugesetzt werden kann. Diese Mischung kann in Tiegel oder auf den Herd eines Röstofens gebracht werden, wo dieselbe bis zum Calciniren erhitzt, dann herausgezogen und zu einem Pulver vermahlen wird. Während des Mahlens werden der Masse ungefähr 10 Proc. Holzkohle o. dgl. zugesetzt, das Ganze wird innig mit einander vermischt, in Kugel- oder andere Form geballt und in eine Retorte oder Muffel eingefüllt, in welcher es gebrannt und in eine schwammartige Masse umgewandelt wird. Aus der Muffel herausgenommen und in eine andere Retorte gebracht, lässt man auf diese Masse einen Strom Chlorgas einwirken, um dieselbe in Chloraluminium zu verwandeln, welches dann in einen Behälter überdestillirt wird. Dieses Chloraluminium kann dann in eine andere Retorte gebracht werden, in welcher es in Aluminium umgewandelt wird, oder es kann zunächst in Gasform durch ein Eisendrehspäne enthaltendes Gefäss geleitet werden, um das Chloraluminium von etwa vorhandenem Eisen zu befreien. — Zur Reduction des Chloraluminiums zu Metall dient ein Ofen, der eine aus Chamotte hergestellte Retorte enthält, in welche die jedesmal zu behandelnde Chloraluminiummenge eingebracht wird und die durch ein Rohr mit einer anderen Retorte bezieh. einem anderen ähnlichen Ofen verbunden ist; durch dieses Rohr streicht ein Gasstrom, der dadurch entwickelt wird, dass man in eine entsprechend grosse Retorte ungefähr 20 Th. kohlensaures Natron, 16 Th. Holzkohle oder eine gleichwerthige Menge einer anderen Kohlenstoff haltigen Substanz und 5 Th. Kreide oder Kalk einbringt, die innig mit einander gemischt, getrocknet und in Asbest, starkem Papier oder anderem bei der Erhitzung nicht aus einander fallenden Material verpackt werden. Befindet sich das Chloraluminium in der Retorte, so wird es der Einwirkung von Hitze ausgesetzt. Die die zu vergasende Masse enthaltende Retorte wird so stark erhitzt, dass sich in derselben Natriumdämpfe entwickeln, welche nach der das Chloraluminium enthaltenden Retorte strömen. Durch diesen

1) Eisenzeit. 1884 S. 197; Engineering Mining Journ. 38 S. 104; Dingl. polyt. Journ. 254 S. 388.

Process wird das metallische Aluminium von den mit demselben verbundenen Bestandtheilen abgeschieden und das Metall auf dem Boden der Retorte abgelagert, aus welcher es herausgezogen und zu Barren gegossen werden kann.

Zur Herstellung von Aluminium und Aluminiumlegirungen will W. Weldon in Burstow (Engl. P. 1883. Nr. 97) Kryolith mit Chlorcalcium oder mit einem anderen nichtmetallischen Chloride oder Sulfide zusammenschmelzen und das erhaltene Aluminiumchlorid oder Sulfid mit Mangan, welchem auch Natrium zugesetzt werden kann, reduciren.

Zur Herstellung von Aluminiumbronze will J. Webster in Solihull, England (D. R. P. Nr. 28117) zunächst eine Legirung I herstellen aus 15 Th. Aluminium und 85 Th. Zinn und eine Legirung II aus 17 Th. Nickel, 17 Th. Kupfer und 66 Th. Zinn. Diese beiden Legirungen werden auf gewöhnliche Weise durch Schmelzen und inniges Mischen im Tiegel- oder anderen Ofen hergestellt und in Barren oder eine sonst zweckentsprechende Form gegossen. Bei der Herstellung dieser Legirungen sowohl, wie bei den folgenden Legirungen bezieh. Bronzen werden die Metalle während des Schmelzens und Mischens mit einem Flussmittel bestreut bezieh. bedeckt, welches aus gleichen Theilen von Chlorkalium und Chlornatrium besteht. Hierauf nimmt man gleiche Theile von der Legirung I und der Legirung II und schmilzt dieselben mit Kupfer zusammen. Je grösser die Menge dieser Legirungen in 100 Th. der letztgenannten Mischung ist, desto härter und besser ist die Bronze. Als bestes Verhältniss wird folgende Zusammensetzung empfohlen: 84 Th. Kupfer und je 8 Th. der beiden Legirungen. Das Kupfer wird zuerst geschmolzen, dann werden die Legirungen I und II allmählich zugegeben und das Ganze gut umgerührt, so dass eine innige Verbindung der Metalle erreicht wird. Da Eisen auf diese Bronze schädlich einwirkt, so darf der Rührer nicht aus Eisen, sondern muss aus Holz, Thon o. dgl. hergestellt sein. Diese Aluminiumbronze eignet sich angeblich für alle Arten Guss, für Röhren, Kanonen, Lager, Platten, Draht, hydraulische Apparate, Dampfkesselbleche und Ausrüstungstheile aller Art, auch für hauswirthschaftliche Gegenstände, von denen Haltbarkeit, Härte, Zähigkeit, Politurfähigkeit und möglichst geringe Oxydation verlangt werden. Um eine billigere und gewöhnlichere Aluminiumbronze herzustellen, verwendet man vortheilhaft eine Mischung von 91 Th. Kupfer, 4 Th. Legirung I und 5 Th. Legirung II.

R. Bunsen[1]) stellte das Magnesium zuerst elektrolytisch aus geschmolzenem Chlormagnesium her. Technisch brauchbar wurde dieses Verfahren dadurch, dass Verf. (J. 1882. 120) über das geschmolzene Salz reducirende oder indifferente Gase leitete, um das ausgeschiedene und an die Oberfläche steigende Metall vor dem Verbrennen

1) Annal. d. Chemie 1852, Bd. 82, S. 137.

zu schützen. Auf seinen Vorschlag und nach seinen Angaben begann nun vor 2 Jahren Grätzel in Hannover die Herstellung von Magnesium aus geschmolzenem Carnallit. Derselbe hat sich jetzt folgende Vorschläge patentiren lassen (D. R. P. Nr. 26962): In einem Ofen stehen, je nach der Stärke der Dynamomaschine, 2 bis 5 Schmelz- und Zersetzungsgefässe *A* (Fig. 15 u. 16) aus schmiedbarem Gussstahl u. dgl., jedes in einem besonderen Herde. Sie bilden gleichzeitig die negative Elektrode. Durch Röhren *o* wird reducirendes Gas eingeleitet, welches durch *z* wieder entweicht. Um beide Elektroden zu isoliren und das an der positiven Kohle *k* entwickelte Chlor durch Röhren *d* getrennt abzuführen, ist diese in einen Einsatz *G* eingeschlossen, welcher unten an der Seite oder am Boden Oeffnungen *e* zum ungehinderten Zutritt der Schmelze zur Kohlenelektrode hat.

Bei der Herstellung von Aluminium soll es vortheilhaft sein, als negative Elektrode Einsätze *r* (Fig. 17) aus Metall und besonders aus Aluminium zu benutzen, welche in dem aus Thon hergestellten,

Fig. 15.

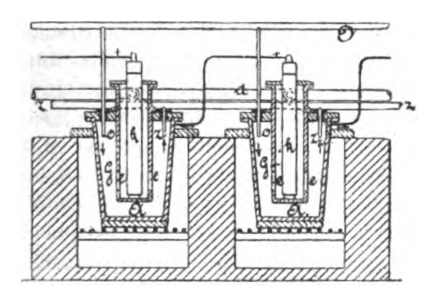


Fig. 16.

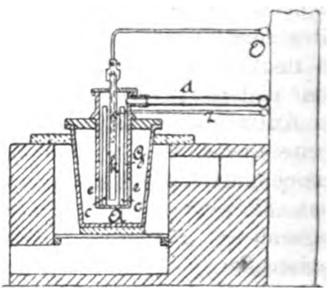
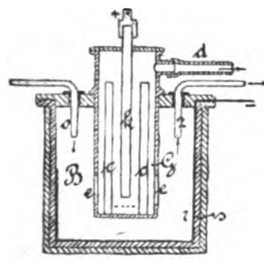


Fig. 17.



durch äusseren Metallmantel geschützten Schmelzgefässe *s* stehen. Behufs Verminderung der elektrischen Spannung innerhalb des Apparates sowie zur Wiederanreicherung des sich erschöpfenden Schmelzbades werden im Einsatze *G* neben der Kohlenelektrode und völlig unabhängig von derselben Platten oder Stangen *c* eingesetzt, welche aus einer Mischung äquivalenter Mengen von Thonerde und Kohle für Aluminium, und von Magnesia und Kohle für Magnesium bestehen. — Nach der Zusatzpatentanmeldung G. 2619 vom 14. März 1884 soll die eine der beiden Elektroden, sei dies die positive oder die negative, oder auch jede derselben, durch einen die Elektricität nicht leitenden, feuerbeständigen Einsatz hindurch in die Schmelzmasse eingeführt werden, um die Elektroden innerhalb des von Luft oder

anderen Gasen erfüllten Raumes des Schmelzgefässes von einander zu isoliren.

Diese Vorschläge sind nicht neu. Die Verwendung des Tiegels als Elektrode ist bereits von Davy[1]) und Bunsen[2]) angegeben, ist übrigens für vorliegenden Zweck nicht einmal empfehlenswerth, da es nicht vortheilhaft ist, die negative Elektrode grösser zu nehmen als die positive. Die gesonderte Abführung des Chlores ist schon von Bunsen[3]) und Jablochkoff (J. 1883. 1305), die isolirte Einführung der Elektroden von Hiller[4]), Bunsen[5]) und Jablochkoff, das Einleiten reducirender Gase vom Verf.[6]) (J. 1882. 120) angegeben. Die Platten *a* können nur dann ihren Zweck erfüllen, wenn sie als positive Elektrode eingeführt werden, wie dieses bereits von Bell[7]), Berthaut (J. 1881. 70) und dem Verf. (J. 1882. 122; 1883. 1306) empfohlen ist. Inzwischen hat sich Verf. jedoch überzeugt, dass dieselben überhaupt durchaus unpraktisch sind (s. Elektricität).

Das Verfahren zur Herstellung von Aluminium von J. Braun in Berlin (D. R. P. Nr. 28 760) besteht angeblich darin, dass eine Alaunlösung, deren specifisches Gewicht zwischen 1,03 und 1,07 wechselt, bei gewöhnlicher Temperatur durch einen elektrischen Strom unter Anwendung einer unlöslichen Anode zerlegt wird, während man die im Verlaufe der Operation entstehende freie Schwefelsäure durch allmählichen Zusatz eines Alkali neutralisirt, nachdem zur Vermeidung des Ausfallens der Thonerde eine nichtflüchtige organische Säure (z. B. Weinsäure) in die Lösung gebracht ist. Die Stromstärke ist so zu bemessen, dass zur Zerlegung in einem Bade von 1 bis 20 Liter Inhalt zwei etwa 20 Centim. hohe Bunsen'sche Elemente verwendet werden, während bei grösseren Bädern die Stromstärke entsprechend zu vergrössern ist.

Die Richtigkeit dieser Angabe muss Verf.[8]) bezweifeln. Beim Durchleiten des Stromes einer Thermosäule, zweier Bunsen'scher Elemente oder einer Dynamomaschine von 8 bis 9 V und 50 A, unter Anwendung von 0,1 bis 10 A auf 1 Quadratcentim. Kathodenfläche und verschiedener neutraler und basischer Aluminiumsulfatlösungen mit oder ohne organische Säuren hat er kein Aluminium erhalten können. Wohl aber bildet sich auf Kupferanoden ein schwarzer Beschlag, wesentlich Schwefelkupfer, welcher anscheinend für Aluminium gehalten ist.

---

1) Phil. Trans. 1808 S. 1; Gilbert's Annal. 30 S. 369; 31 S. 113; 33 S. 245.
2) Poggend. Annal. 1854, Bd. 91, S. 621.
3) Annal. d. Chemie 1852, Bd. 82, S. 137.
4) Graham-Otto: Chemie, 4. Aufl., Bd. 2, S. 383.
5) Poggend. Annal. 1875, Bd. 155, S. 633.
6) Erst später fand er, dass Hiller den geschlossenen Raum über der negativen Elektrode mit Wasserstoff gefüllt hat.
7) Muspratt: Chemie 1874, Bd. 1, S. 573.
8) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 557.

F. J. Seymour in Wolcottville (Amer. P. 1883 Nr. 291631) schlägt zur Herstellung von Aluminium vor, ein Gemisch aus natürlich vorkommenden Aluminiumverbindungen mit Zinkerzen, Kohle und einem Flussmittel in einer Retorte zu erhitzen. Es soll auf diese Weise eine Legirung von Zink mit Aluminium gebildet werden.

Niewerth (*D. R. P. Nr. 27142) will ferner Aluminium herstellen aus einem, im Schachtofen erhitzten Gemenge von Soda, Kohle, Schwefel, Thonerde, schwefelsaurer Thonerde, Chlorkalium u. dergl. [1]). (Das Verfahren ist voraussichtlich unausführbar.)

E. Foote in Newyork (Engl. P. 1883 Nr. 1830) will in einem Behälter die in 2 anderen Gefässen erzeugten Dämpfe von Natrium und Aluminiumnatriumchlorid zusammenführen.

Nach Marquardt (J. 1865. 2) ist es bei der Messingfabrikation schon vorgekommen, dass man statt Galmei aus Unkenntniss Dolomit anwendete, und doch ist Messing, in diesem Falle eine Legirung von Kupfer und Magnesium, entstanden. — Nach J. Walter [2]) ist aber diese Herstellung von Magnesium in Zinköfen undurchführbar.

Zum Löthen von Aluminium empfiehlt Bourbonze [3]) Legirungen von Aluminium mit Zinn. Sollen die Stücke nach dem Löthen noch bearbeitet werden, so nimmt er 45 Th. Zinn und 10 Th. Aluminium; anderenfalls kommt man mit weniger Aluminium aus. — W. Frishmuth [4]) empfiehlt ein Loth aus 10 Th. Silber, 10 Th. Kupfer, 20 Th. Aluminium, 60 Th. Zinn und 30 Th. Zink zu Zierketten u. dgl. Zu einem Loth mit dem gewöhnlichen Löthkolben kann man entweder 95 Th. Zinn und 5 Th. Wismuth, oder 97 Th. Zinn und 3 Th. Wismuth, oder 98 bez. 99 Th. Zinn und 2 bez. 1 Th. Wismuth nehmen, wobei in allen Fällen das Flussmittel entweder Paraffin, Stearin, Vaselin, Copaivabalsam oder Benzin sein kann. Die zu löthenden Aluminiumgegenstände müssen stets gut gereinigt und die zusammen zu löthenden Theile gerade so viel erhitzt sein, dass das Loth an denselben haften bleibt.

G. Buchner [5]) erinnert daran, dass käufliches Aluminium häufig erhebliche Mengen Silicium enthält, welches bei der Verwendung des Aluminiums zur Wasserstoffentwickelung Siliciumwasserstoff liefert. Es eignet sich daher nicht zur Nachweisung von Arsen.

Nach Krouchkoll [6]) amalgamiren sich Aluminium und Eisen, wenn sie als negative Elektroden in Quecksilber getaucht werden, welches mit angesäuertem Wasser bedeckt ist. Das Eisenamalgam oxydirt sich an der Luft langsamer als das Amalgam des Aluminiums.

---

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *388.
2) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 337.
3) Compt. rend. 98 S. 1490.
4) Techniker 1884 S. 249.
5) Chemikerzeit. 1884 S. 37.
6) Journ. de Phys. 3 S. 139.

Das Atomgewicht des Aluminiums bestimmte H. Baubigny[1]) zu fast genau 27.

Kupfer.

Den Abbau der Kupferkies-Lagerstätten zu Kitzbühel in Nordtirol bespricht W. Göbl[2]), — B. H. Brough[3]) die Ecton-Kupfergruben in England. — G. A. Lallemant[4]) gibt Beiträge zur Lehre der Kupfererzlagerstätten. — Rüst[5]) untersuchte die Mannsfelder Kupferschiefer mikroskopisch.

Zur Untersuchung von käuflichem Kupferraffinat hat O. Pufahl[6]) die galvanische Ausfällung von etwa 30 Grm. Kupfer aus 600 Kubikcentim. Lösung, welche dasselbe als Sulfat und ausserdem 40 Kubikcentim. freie Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. enthielt, durch 2 kleine Grove'sche Elemente in einer Platinschale innerhalb 12 Stunden bis auf etwa 0,5 Grm. ausgeführt. Der grösste Theil des noch gelösten Kupfers liess sich dann durch 3stündiges Elektrolysiren mit 4 grossen Meidinger'schen Elementen beseitigen, ohne dass Arsen oder Antimon mitfielen. Zur Bestimmung des Sauerstoffes im Kupfer wurden 10 bis 20 Grm. nicht über 1 Millim. starker, blanker Drehspäne nach sorgfältiger Entfettung mit wasserfreiem Aether in ein Porzellanschiffchen gewogen und 1 Stunde lang bei ungefähr 500° im Glas- oder Porzellanrohre in einem Strome von reinem Wasserstoff erhitzt. Der Gewichtsverlust wurde als Sauerstoff angenommen; das mehrfach zur Controle gewogene Wasser entsprach dem so ermittelten Sauerstoffgehalte des Kupfers genau. Enthält aber das untersuchte Raffinatkupfer Arsen in erheblicher Menge (wie die englischen Marken „GRANGE“ und „BEDE“), so geht ein sehr beträchtlicher Theil desselben beim Reduciren in Wasserstoff schon bei beginnender Rothglut fort, kann jedoch durch einen 10 Centim. langen Pfropfen von Glaswolle oder Asbest im Rohre zurückgehalten werden. In einem solchen Falle muss der Sauerstoffgehalt aus dem Gewichte des im Chlorcalciumrohre aufgefangenen Wassers ermittelt werden. Wismuth und Phosphor waren in keiner der analysirten Kupferproben nachzuweisen. Die schon erwähnten Marken „GRANGE“ und „BEDE“ hatten sich als gänzlich unbrauchbar für Messingguss erwiesen, was der Analyse nach dem hohen Arsengehalte zuzuschreiben ist:

1) Compt. rend. 97 S. 1369.
2) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1883 S. 589.
3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. 613.
4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 310.
5) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 77.
6) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 37.

	Wallaroo	CHM Co.	Mansfelder R.	BEDE	GRANGE
Kupfer . .	99,795	99,864	99,491	99,148	98,961
Sauerstoff .	0,127	0,120	0,145	0,090	0,160
Blei . . .	0,004	—	0,038	0,023	0,005
Eisen . . .	0,001	Spur	0,001	0,001	0,004
Nickel . . .	0,039	0,002	0,201	0,081	0,066
Silber . . .	0,015	0,028	0,031	0,058	0,010
Gold . . .	—	Spur	—	Spur	—
Schwefel . .	—	—	—	0,005	Spur
Arsen . . .	—	Spur	0,072	0,600	0,766
Antimon . .	—	—	Spur	0,002	0,011
	99,981	100,014	99,979	100,008	99,983

Nach Prescott[1]) gab ein zinkreiches Kupfererz, welches bei der Cyankaliumprobe 8,7 Proc. Kupfer ergeben hatte, nach der schwedischen Probe nur 2,1 Proc., nach der Xanthogenprobe 2,3 Proc. Kupfer.

Eine Durchschnittsprobe von gefälltem Cementkupfer von der Bergbau- und Eisenhüttengesellschaft in Witkowitz durch Extraction aus Kiesabbränden gewonnen hatte bei 100° getrocknet nach L. Schneider[2]) folgende Zusammensetzung:

Kupfer	11,30	(zusammen 69,45 Proc.)
Silber	0,521	
Gold	Spur	
Kupferoxydul	65,31	
Wismuthoxyd	0,19	
Eisenoxyd	3,86	
Zinkoxyd	0,45	
Arsenigsäure	1,18	
Phosphorsäure	0,20	
Kupferchlorür	0,32	
Eisenchlorür	0,16	
Kobaltchlorür	0,29	
Nickelchlorür	0,07	
Arsenchlorür	1,32	
Schwefelsaures Blei	2,19	
Schwefelsaures Natrium . .	3,39	
Schwefelsaures Calcium . .	5,32	
Schwefelsaures Magnesium .	0,59	
Wasser	2,98	
	99,641	

Rohkupfer von derselben Gewerkschaft, durch Schmelzen des Cementkupfers im Tiegel ohne Zusätze erhalten:

1) Mining and scient. Press 1884 Nr. 6.
2) Berg- und hüttenm. Jahrb. 1884 S. 42.

Kupfer	92,752
Silber	0,699
Gold	0,0010
Arsen	1,452
Wismuth	0,188
Blei	0,760
Eisen	3,111
Kobalt	0,178
Nickel	0,051
Zink	Spuren
Phosphor	0,055
Schwefel	0,190
Sauerstoff	0,360
	99,797

Der Rinnenschlamm von der Kupferextraction aus Kiesabbränden von derselben Gewerkschaft, bei 100° getrocknet nach E. Priwoznik:[1])

Schwefelsaures Calcium	47,357
Schwefelsaures Magnesium	3,351
Schwefelsaures Natrium	17,136
Schwefelsaures Blei	6,349
Chlornatrium	4,273
Silberchlorid	1,010
Kupferchlorid	3,220
Zinkchlorid	1,519
Eisenchlorür	0,803
Gold	Spuren
Arsenigsäure	0,223
Eisenoxyd	5,564
Thonerde	0,595
Phosphorsäure	0,328
Kieselsäure	1,980
Wasser und Verlust	6,292
	100,000

Auch die Königshütte in Schlesien erzeugt seit Kurzem aus den Abbränden von Rio-Tinto-Schwefelkiesen Cementkupfer. Täglich werden etwa 50 Tonnen Abbrände verarbeitet, welche bei einem Kupfergehalt von 2 Proc. etwa 1 Tonne Kupfer liefern. Das Cementkupfer enthält bis 80 Proc. reines Kupfer, 18 Proc. Eisen und 2 Proc. unlöslichen Rückstand, ferner 0,003 Proc. Silber.

Nach O. Kuhn[2]) enthält bei der Untersuchung von Kupfer der in Salpetersäure unlösliche Rückstand nur dann schwefelsaures Blei, wenn das Kupfer viel Blei und Schwefel enthält, während der Rest in Lösung bleibt und nur durch Zusatz von Alkohol gefällt werden kann. Dem entsprechend ist die Abscheidung des Bleies von Löwe (vgl. J. 1882. 126) unzureichend. Da auch seine Bestimmung des Arsens und Phorphors ungenau ist, so empfiehlt Kuhn folgendes Verfahren: Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wird ein kleiner Theil des zu

1) Berggeist 1884 Nr. 29.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 165.

untersuchenden Kupfers (etwa 0,5 bis 0,8 Grm.) für sich in Salpetersäure gelöst und nach der bekannten Methode von Volhard mit Rhodankalium titrirt. Die Bestimmung von Silber, Blei, Wismuth (Eisen und Mangan) wird in einer gesonderten Menge der Kupferprobe (15 bis 18 Grm.), die von Arsen, Phosphor, Schwefel, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in einer dritten eben so grossen Menge Kupfer (15 bis 18 Grm.) vorgenommen. Die beiden letzteren Proben werden demnach getrennt in Salpetersäure gelöst, zur Trockne abgedampft, um etwaiges Zinnoxyd u. dergl. unlöslich zu machen, und der Rückstand unter Zusatz von einer eben genügenden Menge Salpetersäure in Wasser aufgelöst. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird derselbe abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und in bekannter Weise auf seine Zusammensetzung geprüft (Antimon, Zinn, Silicium, Phosphor, Arsen und etwa Bleisulfat, letzteres jedoch, wie oben gesagt, nur dann, wenn erhebliche Mengen von Blei und Schwefel zugegen sind). Es ist zu beachten, dass, wenn das Kupfer gleichzeitig Eisen neben Zinn enthält, das Zinnoxyd stets durch Eisenoxyd gelb gefärbt erscheint, von welchem es nicht durch Auskochen mit Säuren befreit werden kann. Es ist deshalb nöthig, beide durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel zu trennen. Die Lösung der einen Portion von 15 bis 18 Grm. Kupfer wird nun mit Salzsäure zur Abscheidung des Silbers versetzt, das Filtrat mit Schwefelsäure und Alkohol zur Fällung von schwefelsaurem Blei, welches abfiltrit und mit Schwefelsäure und Alkohol haltendem Wasser ausgewaschen wird. Bis hierher ist darauf zu achten, dass stets eine genügende Menge Säure in der Lösung vorhanden ist, um eine Ausscheidung etwa vorhandenen Wismuths durch die Waschwasser zu verhüten. — Das Filtrat vom schwefelsauren Blei wird nach der Methode von Löwe mit Ammoniak übersättigt, wobei Wismuth- und Eisenoxyd sich ausscheiden, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. Wenn jedoch das Kupfer neben Eisen noch verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Phosphor oder Arsen enthält, so ist die Fällung des Eisenoxyds stets unvollständig. Der Niederschlag enthält Eisenoxyd und Phosphorsäure (bezieh. Arsensäure), während gleichzeitig die Lösung ebenfalls beide enthält. Dies gibt sich sofort zu erkennen, wenn man das von dem Abgeschiedenen getrennte Filtrat mit Magnesiamischung versetzt: der entstehende Niederschlag von phosphorsaurer (bezieh. arsensaurer) Ammoniak-Magnesia ist durch gleichzeitig sich ausscheidendes Eisenoxyd mehr oder weniger gelb gefärbt. Man erhält also bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen und Phosphor (bezieh. Arsen) beide in zwei getrennten Niederschlägen, weshalb es in diesem Falle vorzuziehen ist, auch die Bestimmung des Eisens in der zweiten Portion von 15 bis 18 Grm. Kupfer vorzunehmen. — Aus der Lösung dieser zweiten Portion wird zunächst durch salpetersaures Baryum die von einem Gehalte an Schwefel herrührende Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat mit einer solchen Menge Schwefelsäure zur Trockne abgedampft, dass alle Metalloxyde an diese Säure gebunden sind. Der Verdampfungs-

rückstand wird in Wasser aufgelöst, mit so viel kohlensaurem Natrium versetzt, dass eben ein bleibender Niederschlag entsteht, mit Schwefligsäure bis nahe zum Sieden erhitzt und durch Rhodankalium in möglichst geringem Ueberschuss alles Kupfer als Rhodanür gefällt. Nach völligem Erkalten wird die Flüssigkeit nebst dem ganzen Niederschlage in einem Kolben von 500 Kubikcentim. Inhalt gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt, nachdem noch so viel Wasser zugefügt ist, als dem Volum des gefällten Kupferrhodanürs entspricht. Frisch gefälltes Kupferrhodanür hat ein specifisches Gewicht von etwa 3,16, woraus sich das Volumen des Niederschlages hinreichend genau berechnen lässt (10 Grm. Kupfer ergeben 19,16 Grm. Kupferrhodanür = 19,16 : 3,16 = 6,06 Kubikcentim.). — Von dem Inhalte des 500 Kubikcentim.-Kolbens werden nun durch ein trocknes Faltenfilter 400 Kubikcentim. abfiltrirt und auf ein geringeres Volumen abgedampft, darauf so lange mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure weiter erhitzt, bis alles überschüssige Rhodankalium zersetzt und die aus dieser Zersetzung hervorgegangene Cyanwasserstoffsäure verjagt ist. Die so eingeengte Flüssigkeit wird mit Schwefligsäure gekocht, letztere verjagt und in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Abscheidung des vorhandenen Arsens eingeleitet. Der Arsengehalt des abgeschiedenen Schwefelarsens wird nach einer der bekannten Methoden festgestellt. Aus der von Arsen befreiten Lösung werden durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan als Schwefelmetalle gefällt und nach bekannten Methoden getrennt. In dem Filtrat wird das Schwefelammonium durch Salzsäure zersetzt und etwa vorhandener Phosphor durch Ammoniak und Magnesiamischung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Wegen der grossen Menge von Kalisalzen in der Lösung, aus welcher die Phosphorsäure abgeschieden wird, enthält der Niederschlag stets Kali und muss daher in etwas Salzsäure gelöst und nochmals durch Ammoniak und einige Tropfen Magnesiamischung gefällt werden.

K. A. Akerblom[1]) bringt zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers in arsenhaltigen Erzen, Schlacken u. dergl. 1 bis 5 Grm. derselben fein gerieben in eine tiefe Porzellanschale von etwa 100 Kubikcentim. Inhalt. Hat man es mit schwefelhaltigen Proben zu thun, so setzt man 0,3 bis 0,5 Grm. Kaliumchlorat zu, bedeckt sie mit einem passenden Uhrglase und lässt dann 10 Kubikcentim. rauchende Salpetersäure einlaufen. Nun erhitzt man die Schale eine Stunde lang auf dem Sandbade bis zum Kochen, verdünnt mit etwas Wasser, lässt abkühlen und bringt dann 5 bis 6 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,83 hinzu, worauf man das Deckglas abspült und die Schale wieder auf das Sandbad bringt, bis Chlor- und Salpetersäure vollständig abgedunstet sind. Ist die Probe schwefelarm, so geschieht die Auflösung direkt mit 15 Kubikcentim. Königswasser, wozu man bei aufgelegtem Deckglase

1) Jern-Kont. Ann. 1884 S. 24; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 380.

vorsichtig 8 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew. setzt. Nachdem man die Masse etwa 1 Stunde erhitzt hat, kühlt man, spült das Deckglas mit wenig Wasser ab und verdunstet Salpetersäure und Chlor dann völlig. Die so erhaltene, stark schwefelsaure Lösung wird nach abermaligem Abkühlen mit etwa 60 Kubikcentim. Wasser verdünnt, unter zeitweiligem Umrühren auf dem Sandbade erwärmt, bis alles Kupfer- und Eisensulfat gelöst ist, und dann unter Nachwaschen mit heissem Wasser filtrirt. Das erhaltene Filtrat wird mit einem 400 Kubikcentim. fassenden Becherglase zum Sieden erhitzt und mit Natriumhyposulfitlösung, unter beständigem Umrühren, versetzt. Da durch einen Ueberschuss von Natriumhyposulfit das Ausfallen des entstehenden Kupfersulfürs verhindert wird, so muss ersterer möglichst vermieden werden; man hört mit dem stärkeren Zusatz auf, wenn alles Ferrisulfat zu Ferrosulfat reducirt ist, was man an der Farbenveränderung leicht erkennen kann. (Die gelbe Flüssigkeit wird wasserhell.) Ist dieses eingetreten, so gibt man die Natriumhyposulfitlösung nur noch tropfenweise unter stetigem Rühren und Kochen zu, bis die Flüssigkeit anfängt, sich zu trüben. Kocht man jetzt weiter, so fällt Schwefelkupfer mit schwarzer Farbe aus. Durch weiteres Zugeben kleiner Mengen des Fällungsmittels und starkes Kochen überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Reaction. Ist wenig oder gar kein Eisen vorhanden, so braucht man selbstverständlich nur wenig Hyposulfit. Das so erhaltene Kupfersulfür lässt sich sehr leicht filtriren, mit heissem Wasser auswaschen und dann trocknen. Das getrocknete Filter wird, ohne den Niederschlag auszuschütten, in einen Porzellantiegel gebracht, dort angezündet und dann so lange geglüht, bis alle Kohle verbrannt ist. Der so erhaltene Rückstand wird sorgfältig in ein 200 Kubikcentim. fassendes Becherglas gebracht, mit ungefähr 6 Kubikcentim. reiner chlorfreier Salpetersäure versetzt und einige Minuten gekocht, bis das Kupfer sich löst. Ist der Niederschlag bedeutend, so nehme man chlorfreie rauchende Salpetersäure. Bisweilen scheidet sich der Schwefel in schwarzen Tropfen ab, dann muss die Digestion unter Zusatz neuer Säure fortgesetzt werden, bis die Tropfen gelb werden. Hierauf wird das gebildete Kupfernitrat mit Wasser versetzt, indem man das Glas fast bis zum Rande mit demselben füllt, und dann das Kupfer folgendermaassen elektrolytisch abgeschieden. — Man bringt einen gewogenen Platincylinder als negativen theilweise und eine Platinspirale als positiven Pol in die Flüssigkeit und schliesst den Strom. Das Kupfer fällt an dem Platincylinder als rosenrother Ueberzug aus und haftet fest an demselben. Ist die Fällung beendigt, was man durch Erhöhen des Flüssigkeitsspiegels oder durch tieferes Eintauchen des Cylinders leicht erkennen kann, so hebert man die saure Flüssigkeit unter gleichmässigem Wasserzufluss so lange ab, bis alle Säure entfernt. Der Cylinder wird nun mit Alkohol ausgespült, bei 80° getrocknet und gewogen. Enthält das Erz etwas Blei, wie dies wohl immer der Fall, so hindert dies nicht, denn alles Blei geht als PbO_2 an den positiven Pol.

H. Kölle[1]) beschreibt ausführlich die Herstellung des Raffinadkupfers aus geschwefelten Kupfererzen zu Bogoslowsk am Ural. Die dabei aus dem Flammofen erhaltenen Schlacken haben folgende Zusammensetzung:

SiO_2	23,26 Proc.
Al_2O_3	4,38
Cu_2O	13,20
FeO	57,17
MnO	0,29
CaO	0,38
MgO	0,40

Zur Reduction und Reinigung von Metallen lässt R. S. Ripley in London (Engl. P. 1882. Nr. 1831) die gepulverten Erze mit Kohle durch eine Röhre aus feuerfesten Stoffen fallen, in welche seitlich kräftige Gasflammen eintreten.

Zur Reinigung von Kupfer soll nach Bennett und Walker in Birmingham (Engl. P. 1882. Nr. 3958) in das geschmolzene Metall Natrium eingeführt werden. — Nach J. L. Seyboth in Wien (Engl. P. 1882. Nr. 1826) werden den geschmolzenen Metallen mit Kohle gemischte Salze zugefügt, damit sich Kalium, Natrium, Phosphor, Bor, Mangan, Chrom oder Silicium bildet. Man tränkt z. B. Kohlenstaub mit einer Lösung von Potasche oder Soda, trocknet und erhitzt die Mischung gelinde. Die Mischung von Calciumhydrophosphat und Kohle wird so stark erhitzt, dass sich Calciummetaphosphat bilden kann. Ferner wird Chrom- oder Manganoxyd mit Kohle gemischt, Silicium wird als Kieselfluorkalium und Kohle, Bor als ein Gemisch von Borsäure, Phosphorsäure und Kohle eingeführt.

Zur elektrolytischen Raffinirung des Kupfers werden in Oker nach Pöch[2]) aus dem Kupfer, welches den Garofen verlassen hat, Platten von etwa 3 Centim. Dicke, 1 Meter Höhe und 0,6 Meter Breite gegossen, welche in Abständen von 10 bis 15 Centim. in Kästen eingesetzt werden. Zwischen dieselben werden Kupferbleche aufgehängt. 12 solcher stufenartig unter einander gereihter Kästen mit 35 Quadratm. Elektrodenoberfläche bilden einen Apparat, und wird die Lauge von dem untersten wieder in den obersten gehoben (vgl. J. 1883. 1303).

Nach einer Mittheilung von „Iron Age“[3]) wird in einer englischen Hütte das betreffende Rohkupfer als positiver Pol in verdünnter Schwefelsäure in ein poröses Gefäss gehängt, welches in eine Kupfervitriollösung eingetaucht wird, die als negativen Pol eine Kupferplatte enthält. Die Elektricität wird durch zwei Grammemaschinen mit Accumulator erzeugt. Kupfer und Silber gehen als Sulfate in Lösung, und ein äqui-

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. *543.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 374.
3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 227.

valenter Theil Kupfer setzt sich am negativen Pole ab, während das Gold sich ausscheidet und zu Boden fällt. Ist die Lösung mit Kupfer- und Silbervitriol gesättigt, so lässt man sie in ein Gefäss mit Kupferschnitzeln ab, welche das Silber fällen, während die Kupfervitriollösung wieder in die Batterie zurückgeht.

Blei.

H. Höfer[1]) beschreibt eingehend die Erzlagerstätten in Flintshire und Denbighshire in Wales, — F. Babanek[2]) die Erzführung der Joachimsthaler Gänge.

R. Schelle[3]) untersuchte die jährlichen Durchschnittsproben der in der Aranyidkaer ung. Hütte im Jahre 1881 eingelösten Erze, und zwar vom Aranyidkaer Stephansgang (I), Elisabeth (II), Dreifaltigkeitsgang (III), ferner Pochwerkstrübe (IV) und Amalgamationsrückstände (V):

Bestandtheile	I	II	III	IV	V
Ag	0,126	0,156	0,131	0,102	0,009
Pb	3,22	4,37	4,89	2,11	2,40
Cu	0,40	0,25	0,30	0,31	Spr.
Sb	3,68	3,45	2,89	3,13	2,00
As	4,53	4,84	4,74	6,70	1,97
Fe	13,36	12,84	12,97	8,42	17,90
Mn	0,61	0,43	0,21	0,79	1,00
Zn	1,20	2,17	0,91	0,47	2,01
Al_2O_3	3,28	0,62	0,68	0,61	4,04
CaO	1,50	0,60	0,20	0,80	0,17
MgO	0,23	0,50	0,62	0,51	0,46
Schwefel	10,71	10,44	8,48	5,33	—
Gangart (SiO_2)	50,00	52,10	55,10	65,50	50,30
CO_2	5,46	4,97	5,57	4,03	—
SO_3	—	—	—	—	3,61
Chlor	—	—	—	—	1,35
H_2O	—	—	—	—	1,50
Sauerstoff und Verlust	1,694	2,264	2,309	1,188	11.281
	100,000	100,000	100,000	100,000	100.000

Nach dem mineralogischen Befunde wurden diese Bestandtheile in folgender Weise umgerechnet:

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 95 und 123.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 1.
3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. 590 und 601.

Bestandtheile	I	II	III	IV
Ag_2S Schwefelsilber	0,144	0,179	0,150	0,117
$2PbS.Sb_2S_3$ Jamesonit	6,35	8,62	9,66	4,16
Sb_2S_3 Antimonit	2,49	1,22	—	2,63
$FeAs_2.FeS_2$ Arsenkies	9,84	10,51	10,29	14,55
$Cu_2S.Fe_2S_3$ Kupferkies	1,15	0,72	0,86	0,89
ZnS Zinkblende	1,79	3,23	1,35	0,70
FeS_2 Schwefelkies	10,932	9,417	7,16	0,715
Fe_2CO_3 Eisenspath	9,38	9,56	12,09	5,84
$MnCO_3$ Manganspath	1,27	0,89	0,43	1,65
$CaCO_3$ Kalkspath	2,67	1,07	0,35	1,42
$MgCO_3$ Magnesit	0,48	1,05	1,30	1,07
Al_2O_3 Thonerde	3,28	0,62	0,68	0,61
Unlösliche Gangart (SiO_2)	50,00	52,10	55,10	65,50
Zusammen	99,776	99,186	99,42	99,845

V	
Unlösliches	50,30
Ag_2O Silberoxyd	0,01
PbO Bleioxyd	2,58
SbO_2 Antimonsäure	2.52
As_2O_5 Arsensäure	4.07
Fe_2O_3 Eisenoxyd	25,60
Mn_3O_4 Manganoxyduloxyd	1,40
ZnO Zinkoxyd	2,50
Al_2O_3 Thonerde	4,04
CaO Kalk	0,17
SO_3 Schwefelsäure	3,58
Wasser	1,50
Chlor	1,35
	99,62

Zu gleicher Zeit wurde auch der Goldgehalt, der Lechgehalt und das durch Rösten und reducirendes Schmelzen mit schwarzem Flusse gewinnbare Metallkorn (eine Legirung von Blei, Antimon, Arsen und Kupfer) zum Vergleiche mit der Analyse bestimmt und in folgender Tabelle zusammengestellt:

Benennung des Erzes	Das Silber enthält Gold Proc.	Procent	
		Lech	Blei-, Kupfer-, Antimon-, Arsenregulus
vom Stephansgang	0,33	23	7
„ Elisabethgang	0,28	23	8
„ Dreifaltigkeitsgang	0,42	19	7
Pochwerkstrübe	0,21	9	7
Amalgamationsrückstände	3,00	—	7

Dabei ist noch zu bemerken, dass die Bestimmung des so geringen Goldgehaltes wegen des Antimongehaltes nicht mit dem Ruprecht i'-

schen Goldsolutionsflusse, sondern durch Ansieden oder Eintränken von je 500 Scherben zu 1/2 Probirctr. (1 Probirctr. = 5 Grm.) und Concentriren der so erhaltenen 500 Bleireguluse durch wiederholtes Ansieden bis auf 60 Stück geschah. Der zwar sehr geringe Silbergehalt des Probirbleies musste hier natürlich in Betracht genommen werden. Das Amalgamirsilber bestand aus:

68,87 Proc.	Silber,
30,01	Kupfer,
0,71	Blei,
0,21	Antimon,
0,03	Gold.
99,83	

Diese Erze werden bei ihrer Verarbeitung auf Grund der Analyse sich ähnlich verhalten. Jedes enthält aber 50 Proc. Quarz und der Blei- und Antimongehalt ist nicht so gross, dass die Amalgamation derselben mit grösseren Schwierigkeiten verbunden wäre, obgleich es nicht zu leugnen ist, dass das Rösten, um Sinterknotenbildung zu vermeiden, mit der grössten Sorgfalt wird geschehen müssen. — Schliesslich ist noch im Interesse der auf trockenem Wege zu bewerkstelligenden Verarbeitung obiger Erze, bei welcher ausser dem geringen Goldgehalt auch das Blei, Antimon und theilweise auch das Arsen gewonnen werden könnten (in welcher Richtung jetzt Versuche im Gange sind), nachstehende Tabelle über die schlackengebenden Bestandtheile berechnet worden:

Bestandtheile	I	II	III	IV
Magnesia	0,23	0,50	0,62	0,51
Kalk	1,50	0,60	0,20	0,80
Manganoxydul	0,78	0,55	0,27	1,02
Eisenoxydul	17,17	16,50	16,67	10,82
Thonerde	3,28	0,62	0,68	0,61
Kieselsäure	50,00	52,10	55,10	65,50
Summe	72,96	70,87	73,54	79,26
Darin ist enthalten Sauerstoff				
In der Magnesia	0,09	0,20	0,24	0,20
Im Kalk	0,42	0,17	0,05	0,22
„ Manganoxydul	0,17	0,12	0,06	0,23
„ Eisenoxydul	3,81	3,66	3,70	2,40
In der Thonerde	1,52	0,28	0,31	0,28
Summe	6,01	4,43	4,36	3,33
In der Kieselsäure	26,66	27,78	29,38	34,93
Zu einer Schlacke zwischen Singulo- u. Bisilicat nothwendiger Sauerstoff in den Basen	11,76	14,09	15,22	19,95
oder nothwendiges Eisenoxydul	52,92	63,40	68,49	73,39

Für das **Probiren von Bleierzen**[1]) haben 8 Hüttenwerke in Leadville folgende Grundsätze aufgestellt:

1) Die Probirung soll ausgeführt werden durch Ansieden und Abtreiben.

2) Die Feuchtigkeit soll nur durch unsere Probirer festgestellt werden.

3) Bei Silberproben soll der Gehalt nur in ganzen und halben Unzen angegeben werden, d. h. alle Bruchtheile über und unter $^1/_2$ Unze sollen fortgelassen werden (1 Unze Ag in der Tonne entspricht fast genau 0,003 Proc.).

4) Ein Goldgehalt soll nur in pennyweights (1 pennyweight = 1,555 Grm.) angegeben werden; für einen Gehalt von weniger als $^1/_{10}$ Unze pro Tonne (0,0003 Proc.) soll also nichts gezahlt werden.

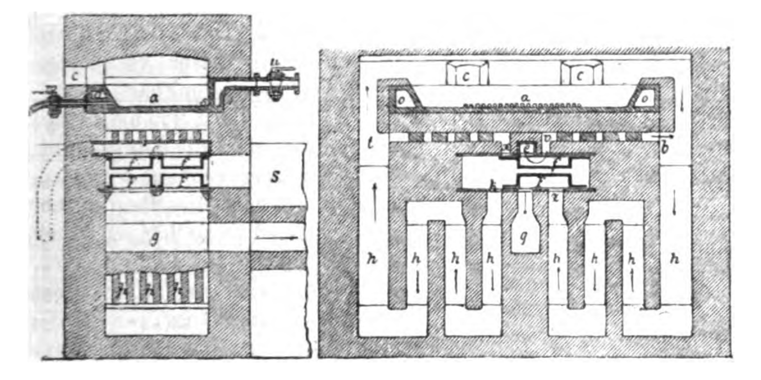
5) Bei Bleiproben sollen Bruchtheile nicht notirt und für einen Gehalt von weniger als 5 Proc. soll nichts bezahlt werden.

6) Das Theilen der Proben soll nicht mehr stattfinden und die Verträge sollen abgeschlossen werden auf Grund unserer Proben, wenn diese von der Controlprobe bei Silber höchstens um 1 Unze (0,003 Proc.), bei Gold um $^1/_{20}$ Unze (0.00015 Proc.) und bei Blei um 1 Proc. abweichen. Ist die Differenz grösser, so soll die Schiedsprobe untersucht werden.

Gebr. Walker[2]) beschreiben eine **Schlagmühle für Erze** u. dergl.

J. v. Miskey[3]) bringt auch für **Bleiöfen Regenerativfeuerung** in Vorschlag. Bei der in Fig. 18 und 19 angenommenen Stellung der Schieber *F* und *f* wird in Folge der saugenden Wirkung des mit dem Kanale *g* verbundenen Schornsteines durch den offenen

Fig. 18. Fig. 19.



Kanal *k* die atmophärische Luft in die Flächenregeneratoren *h* eingeführt. Wie die Pfeile angeben, strömt dieselbe, da der linksseitige Gaskanal *x* durch den oberen Schieber verdeckt ist, nach ihrer Erwärmung über die Feuerbrücke hinweg nach dem Arbeits- oder Herdraume *a*, gibt darin einen bedeutenden Theil ihrer Wärme ab, fliesst dann weiter über die entgegengesetzte Feuerbrücke nach abwärts in den Raum *b*, in

1) Engineering Mining Journ. 36 Nr. 17; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 236.

2) Engineer. Mining Journ. 37 S. 368; Dingl. polyt. Journ. 253 S. *111.

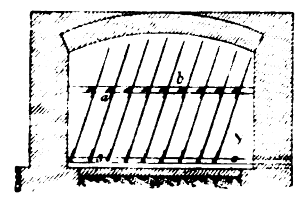
3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1883 S. *521.

welchem sie sich mit jenen aus dem Generatorrohre *e* sowie dem Innenraume des Schiebers *f* und dem Kanale *v* ausströmenden Gasen innig mischt, daselbst verbrennt, gemeinsam ihren Weg durch die rechtsseitig gelegenen Regeneratoren nimmt und sich endlich nach möglichster Abgabe der darin enthaltenen Wärme durch den Kanal *z* unterhalb des Schiebers *F* in den Essenkanal *g* entfernt. Verbindet man durch Schieberstellung *x* mit *e* und *k* mit *g*, so gehen die Gase in umgekehrter Richtung. Zur Herstellung von metallischem Blei wird in dem mit Kühlung *o* und Arbeitsthüren *c* versehenen Herde *a* eine 10 bis 15 Centim. hohe Schicht flüssiges Blei hergestellt, dann Bleiglanz eingetragen und dieser eingeschmolzen. Die an der Oberfläche angesammelten, bei dieser Temperatur noch nicht geschmolzenen Bestandtheile, also Bergarten u. dergl., werden sodann mechanisch aus dem Ofen entfernt. Durch Oeffnung des Hahnes *u* tritt durch die kleinen Oeffnungen *s* am Boden des Herdes stark gepresste Luft ein, deren Sauerstoff sofort sich mit dem metallischen Blei verbindet. Dieses gebildete Bleioxyd mengt sich in Folge der Durchströmung des sich entfernenden Stickstoffes aus dem Metallbade innig mit dem aufschwimmenden Schwefelblei und es werden bei diesem Vorgange jene gleichartigen Reactionen eintreten, welche sich beim Flamm-Herd- und Schachtofenbetrieb ergeben, wobei zum Schlusse metallisches Blei ausgeschieden und durch Hahn *w* abgelassen wird, während Stickstoff nebst der gebildeten Schwefligsäure entweicht.

J. Clark in Kensington (*D. R. P. Nr. 27089) empfiehlt die Reduction von Metallen mittels concentrirter Sonnenstrahlen[1]. (Eine praktische Ausführbarkeit dieser Vorschläge ist im günstigsten Falle doch wohl nur für die Tropen denkbar.)

Die Gesellschaft des Emser Blei- und Silberwerkes in Ems (*D. R. P. Nr. 26006) hat gefunden, dass die Längszungen in den Flugstaubkammern passend an Haken gehängt werden, wie Fig. 20 zeigt, so dass dieselben durch ihr Gewicht etwas seitlich zu hängen kommen. Werden die Bleche in der Mitte gefasst und an den auf durchgehenden Balken *b* befindlichen Stiften *a* aufgehängt, so wird eine noch schiefere Lage derselben erreicht. Fig. 20 zeigt einen weiteren Kanal, in welchem die in der Richtung des Zuges liegenden Längszungen in einer sehr geneigten Stellung angebracht sind. Dieselben werden dann durch eine Stange *s* oder sonstwie verbunden, um behufs Reinigung in eine etwas andere Stellung gebracht werden zu können. Auch diese Anordnungen haben denselben Zweck wie die früher dargestellten, so dass die Lage der Längszungen jede beliebige, von der wagerechten abweichende sein kann, wenn nur die Neigung derselben ein Rutschen des abgelagerten

Fig. 20.



1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *508.



Flugstaubes gestattet, oder wenn, im Falle dies nicht sein sollte, dieselben durch eine Vorrichtung in die zum Abrutschen des Flugstaubes erforderliche Lage gebracht werden können, ohne dass sie aus ihrer Verbindung mit dem Kanale entfernt werden (vgl. J. 1882. 141.) — Entsprechende Angaben über die Condensation von Blei-Flugstaub macht J. W. Chenhall[1]). — Die Bleiwerke von J. Walker, Parker u. Comp. werden beschrieben[2]).

Zur Gewinnung von Metallen aus gewissen Erzen, Kiesabbränden, Schlacken u. dergl. werden diese nach K. F. Föhr in Schwarzenberg, Sachsen (D. R. P. Nr. 24989) in Rollfässern oder ähnlichen Apparaten mit einer schwach sauren Lauge von Chlormagnesium, Chlorcalcium oder Chlornatrium mit oder ohne Erhitzung behandelt. Hierbei geht die Hauptmenge von Kupfer, Blei u. dergl. in Lösung (Vorlauge). Das so ausgelaugte Erz wird mit Bromwasser unter Abschluss des Tageslichtes dauernd behandelt; Gold geht dabei vollständig, Silber theilweise in Lösung; sämmtliche Schwefelmetalle von Kupfer, Blei, Zink u. dergl. werden zersetzt. Kupfer, Zink, Zinn u. dergl. gehen in Lösung, Bleisulfat bleibt zurück (Hauptlaugerei). Zum Schlusse wird das Erz nochmals mit der Vorlauge oder einer neuen Chloridlauge behandelt, wobei sich das Silber und Blei vollständig lösen (Schlusslauge). Die erhaltenen Laugen werden je nach Bedarf getrennt oder vereint, mit Braunstein und Schwefelsäure zur Bromregeneration erhitzt und dann die Schwermetalle auf bekannte Weise durch Eisen, Schwefelwasserstoff oder ähnliche Mittel ausgefällt. Die Endlauge geht unter Umständen in den Process zurück.

Zur Verhüttung von Anglesit ($PbSO_4$) versuchte C. Henrich[3]) einen Zusatz von Schwefelkies und Kieselsäure entsprechend der Formel $SiO_2 + 2 FeS_2 + 5 PbSO_4 = Fe_2SiO_4 + 9 SO_2 + 5 Pb$ oder $SiO_2 + 2 FeS + 5 PbO, SO_3 = SiO_2, 2 FeO + 9 SO_2 + 5 Pb$. Die Erfolge entsprachen völlig den Erwartungen, der Ofen ging so heiss, dass nur etwa 12 Proc. Bromstoffe erforderlich waren.

Przibramer raffinirtes Weichblei[4]) von der Erzeugung im Oktober 1883 (I) und April 1884 (II) hatte folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Silber	0,0014	0,0014	Spur
Kupfer	0,0021	0,0019	0,0028
Wismuth	0,0018	0,0021	—
Antimon	0,0029	0,0030	0,0030
Eisen	0,0010	0,0012	0,0025
Zink	0,0008	0,0010	0,0014
Zinn	Spur		
Blei (Rest)	99,9900	99,9894	99,9903
	100,0000	100,0000	100,0000

1) Iron 22 S. 465.
2) Engineering 38 S. 287.
3) Engineering Mining Journ. 36 S. 179.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 45 und 489.

Zum Vergleich ist die Analyse von Weichblei (Rührblei) von Raibl (III) beigesetzt [1]). Dasselbe enthält nur Spuren Schwefel, Arsen und Nickel.

Silber.

R. Schelle [2]) lässt zum Aufschliessen der Erze mit Chlor das durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknete Chlorgas durch das mit Quetschhähnen *r* und *s* (Fig. 21) in das 12 Millim. weite Aufschliessungsrohr *a* treten, welches aus schwer schmelzbarem Glase hergestellt ist. Das Absorptionsrohr *A* ist so in einem Retortenhalter gefasst, dass der ganze Apparat von *o* bis *x* schnell und leicht fortgeschafft

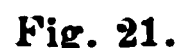
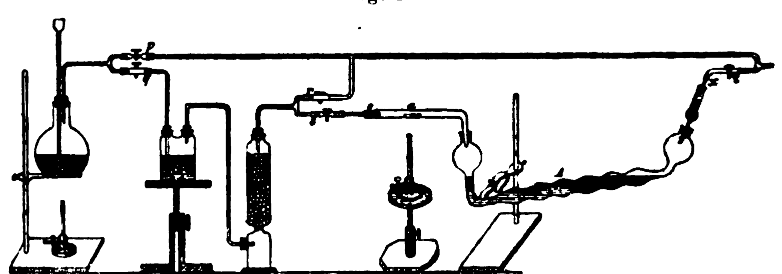


Fig. 21.



und durch einen anderen ersetzt werden kann. Auf *A* ist noch ein kleines, mit feuchten Glasperlen oder Glaswolle gefülltes Absorptionsröhrchen *x* von bekannter Form und Grösse aufgesetzt. Nachdem das Absorptionsrohr *A* bei richtiger Stellung bis zu den zwei letzten Kugeln mit Weinsäure haltiger verdünnter Salzsäure gefüllt ist, wozu man zweckmässig die Hälfte Chlorwasser hinzufügt, und bei geöffnetem Quetschhahne *r* und geschlossenem Hahne *s* die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, wird das abgewogene trockene Erzpulver in einem Porzellanschiffchen in das Aufschliessungsrohr *a* hineingebracht, verschlossen und mit dem Gabelrohre in Verbindung gesetzt. Nach Oeffnen des Hahnes *s* und *t* und Schliessen von *r* tritt das Chlorgas in den Apparat und die Zersetzung beginnt. Nach beendigter Zersetzung, welche zuletzt durch Erhitzen des Schiffchens beschleunigt wird, wird das Sublimat mit der Flamme bis über die Krümmung hinausgetrieben, der Apparat nach geeigneter Stellung der Hähne *r*, *s* und *t* ausgeschaltet, das Schiffchen mittels eines Platindrahtes herausgezogen und das Rohr verstopft. Der ganze Apparat wird jetzt durch einen anderen ersetzt. — Es ist zuweilen schon während der Arbeit oder doch bei Beginn derselben nothwendig, den Kolben frisch zu füllen, bei welcher Gelegenheit

1) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1884 S. 122.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. *589.

es dann längere Zeit dauert, bis die Luft durch die schon mit Chlor gefüllten Trockenapparate getrieben und dieselben wieder mit Chlor gefüllt sind. Bei obiger Anordnung hingegen wird einfach die Luft aus dem Kolben bei geöffnetem Quetschhahne *p* und geschlossenem Hahne *q* verdrängt und hierauf nach umgekehrter Stellung der Hähne mit den Trockenapparaten in Verbindung gebracht.

H. Reck[1]) beschreibt die Silbergruben von Portugalete, Bolivia. — In Australien sind bei Silverton neue Silberfunde gemacht.

Zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen in Erzen u. dergl. werden nach C. F. Föhr[2]) in einen kleinen Tiegel aus feuerfestem Thon 20 Grm. eines Gemenges aus gleichen Theilen Mehl und Potasche gebracht, darauf die genau eingewogene, zu untersuchende Substanz (10 Grm.), das Ganze sorgfältigst gemengt und mit etwa 30 Grm. silberfreiem Probirblei bedeckt. Die ganze Beschickung erhält noch eine Decke von Kochsalz, worauf der so gefüllte Tiegel in die kirschroth glühende Muffel eingesetzt wird und dort etwa 3 Stunden bis zur vollkommenen Verflüssigung der Massen unter Steigerung der Temperatur bis zur Hellrothgluth verbleibt. Gewöhnlich werden nur zwei Tiegel, Probe und Gegenprobe, in die Muffel gebracht und nur bei Gehalten unter 0,0002 Proc. Silber bis zu 4 Tiegel mit je 10 Grm. Substanz verwandt, deren Reguli dann zusammen angesotten und verschlackt werden. Die aus den Tiegeln erhaltenen Bleireguli sind für gewöhnlich zu gross, um sofort abgetrieben zu werden; man thut gut, sie erst nochmals auf Ansiedescherben zu verschlacken, worauf sie auf bekannte Weise auf Kapellen abgetrieben werden. Um ein möglichst rundes, gleichmässiges Korn zu erhalten, unterbricht man das Treiben, wenn der Regulus etwa die Grösse eines Mohnkorns hat und treibt ihn auf einer zweiten Kapelle fein. Sobald die Kapelle zu rauchen aufhört, zieht man sie etwas vor und öffnet die Muffelmündung, um durch die langsame Abkühlung das Spratzen des Kornes zu verhindern. Selbst die kleinsten Körner spratzen bei zu rascher Abkühlung. Das fertige Silberkörnchen muss vollkommen blank und weiss sein; es wird vorsichtig, ohne grossen Druck darauf auszuüben, mit Hülfe der Pincette und eines spitzen Messers von der Kapelle entfernt und durch Reiben zwischen Fliesspapier gereinigt. Bei der Messung mit dem Löthrohrmaassstabe muss das Auge zur Vermeidung jeder Parallaxe möglichst senkrecht über das Korn kommen, letzteres kommt auf dieselbe Fläche wie auf der Kapelle zu liegen. Die Messung wird mindestens dreimal wiederholt, nachdem das Korn in derselben Ebene gedreht worden ist. Das arithmetische Mittel getheilt durch hundert (bei einer Einwage von 10 Grm.) gibt den Silbergehalt.

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 125.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1883 S. 195.

Th. Egleston[1]) bespricht eingehend die **Extraction von Gold- und Silbererzen mit Natriumhyposulfit.** Dieselbe hat neuerdings eine grössere Wichtigkeit erlangt durch ihre Anwendung auf den Old Telegraph and Lexington Mills, dem Werke zu Triumfo in Nieder-Californien und seit der kürzlich erfolgten Anlage eines Werkes auf der Geddes and Bertrand Mine in Secret Canon bei Eureka in Nevada, wo ein unreines armes Erz zu verarbeiten ist. Das Erz der Bertrand-Grube hat meist folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	50,25 Proc.
Eisen	8,06
Zink	7,62
Blei	4,64
Arsen	0,73
Antimon	1,35
Silber	0,17
Kalk	4,92
Magnesia	2,40
Schwefel	0,96
Kohlensäure	8,30
Kupfer, Wismuth	Spuren

Das Erz wird durch Walzen zerkleinert, dann in 6 Meter langen, schmiedeisernen, sich drehenden Cylindern getrocknet, durch welche von einem Roste aus eine Flamme hindurchstreicht, worauf es durch ein mit Magneten besetztes Rohr hindurch muss, um es von etwa hineingerathenen Eisenstücken zu befreien. Nun wird es nochmals durch Walzen zerkleinert, mit 3 Proc. Salz gemischt, bei Gegenwart von viel unedlen Metallen auch noch mit etwas Schwefelkies versetzt. Das Rösten dieses Gemisches geschieht auf der Bertrand-Hütte durch 4 Brückner'sche 2,1 Meter weite und 5,8 Meter lange Cylinder, welche je eine Ladung von 5 Tonnen fassen (S. 221). Die Feuerung befindet sich in der Verlängerung der Ofenachse, während sie früher zur grossen Belästigung der Arbeiter rechtwinkelig zu derselben angebracht war. Die Bewegung der Cylinder fand früher mittels eines rund um den Cylinder gehenden Zahnkranzes, jetzt durch Reibungsrollen statt. Der Schwefelgehalt der Bertrand-Erze ist sehr gering, so dass die geringe Menge nöthigen Salzes, wenn sie nicht schon im Trockenapparate zugeschlagen ist, auf einmal eingeführt werden kann. Enthalten Erze viel Schwefel, so muss der Chlorirung eine Röstung bei niederer Temperatur unter Einführung von Dampf von geringer Pressung vorangehen, nicht allein, um Schwefel, Arsen und Antimon vollständig zu entfernen, sondern auch, um die Chloride der flüchtigen unedlen Metalle zu zersetzen, indem das frei werdende Chlor dann sehr energisch auf das Silber wirkt. Enthält das Erz unedle Metalle, deren Gewinnung wünschenswerth ist, so muss das Rösten mit grosser Sorgfalt geschehen, damit der Werth dieser Metalle die Mehrausgabe an Brennstoff für das Rösten mit Dampf ersetze. Ist Blei vorhanden, so muss das Rösten bei niedriger Temperatur geschehen,

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 38 und 70.

da die Leichtschmelzbarkeit der Bleiverbindungen die Gefahr des Zusammensinterns hervorruft oder bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kieselsäure ein Bleisilicat entstehen kann, welches die Auflösung des Silbers verhindern würde. Es muss in diesem Falle dahin gewirkt werden, dass alles Blei in Chlorid übergeführt werde, da dies in heissem Wasser löslich ist, das Sulfat dagegen nicht. Das Rösten dauert 8 bis 11 Stunden; ist es vollendet, so wird, ohne die Drehung des Cylinders zu unterbrechen, das Mannloch geöffnet, so dass das Erz während der Drehung heraus in Gruben fällt, welche in dem Untergrunde hergestellt sind. Dort bleibt es meist etwa 9 Stunden und gelangt erst dann auf den Abkühlungsraum. Diese Gruben haben sich als sehr zweckmässig erwiesen, da erfahrungsmässig in ihnen eine Nachchlorirung stattfindet. — Der Laugeraum enthält 24 Bottiche von je 1,82 Meter Durchmesser und 0,91 Meter Tiefe. Auf dem Boden derselben liegen 4 bis 5 hölzerne Latten, etwa 76 Millim. aus einander, welche die Wände nicht berühren; über diesen befinden sich rechtwinkelig dazu andere, 25 bis 40 Millim. aus einander. Darüber wird als Filter ein Jutegewebe ausgebreitet und angefeuchtet, wenn es nicht vom vorhergehenden Gebrauche feucht ist; dasselbe wird mittels eines Reifens dicht an die Wände des Bottichs angedrückt, so dass kein Erz seitwärts hindurch kann. Auf dieses Filter fällt das Erz aus dem Trichter und steigt bis auf 5 bis 8 Centim. unter den Rand des Bottichs. Ist die Füllung beendet, so wird das Erz möglichst unberührt gelassen. Im Boden des Fasses münden zwei Kautschukröhren von etwa 4 Centim. Durchmesser; die eine ist Einfluss-, die andere Ausflussrohr. Laugt man die unedlen Metalle mit heissem Wasser aus, so findet die Bewässerung stets von unten statt, indem das Wasser durch das genannte Einflussrohr zufliesst und durch das Erz allmählich aufsteigt. Sobald das Erz mit Wasser vollständig bedeckt ist, schliesst man den Zufluss ab. Nach kurzer Zeit senkt man die Abflussröhre, deren Ende bis dahin höher gehängt hat als der Rand des Bottichs, lässt die Flüssigkeit ablaufen und fügt sofort wieder Laugewasser zu. Je nach der Menge des verfügbaren Wassers lässt man das Laugewasser ganz fortfliessen oder sammelt solches. Ist viel in Chlorid verwandeltes Blei vorhanden, so ist es am besten, mit kaltem Wasser das meiste Blei und den Salzüberschuss zu lösen und das Laugen dann mit heissem Wasser zu vollenden. Vor dem Zufügen des Hyposulfites muss jedoch dann das Erz abgekühlt werden, um eine zu starke Lösung unedler Metalle mit dem Silber zu verhindern. Filtrirt das Erz schlecht, so ist es am besten, das Wasser zu erhitzen; das Filtriren wie das Lösen wird dann leichter gehen. Kommt das Erz warm vom Kühlboden in den Bottich, so erwärmt sich hierdurch auch das Wasser. In solchen Fällen muss, ausser bei sehr reinen Erzen und wenn unreine Erze mit heissem Wasser gelaugt sind, vor der Einführung des Hyposulfites der Einsatz mit kaltem Wasser abgekühlt werden; anderenfalls wird das Metall unrein. Führt man das Wasser vom Boden aus zu, so bildet sich eine sehr dünne Kruste oben auf der Erzschicht, welche sorgfältig entfernt und für sich gesammelt wird, bis genug zur Verarbei-

tung da ist. Dieses Material enthält alles Silber, das durch den Salzüberschuss oder durch andere Chloride im Erze gelöst war und welches verloren gegangen wäre, wenn man das heisse Wasser von oben zugeführt hätte. Dieser Betrag ist bei heissen Lösungen grösser als bei kalten, ebenso grösser bei starkem Salzüberschuss. Die Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser schlägt einen Theil des Silbers oben nieder und vertheilt das übrige durch die Erzmasse, so dass durch das Auslaugen nur wenig verloren geht. Nach Entfernung jener Kruste lässt man kaltes Wasser von oben auffliessen in dem Maasse, dass das zuströmende Wasser dem abgeflossenen an Menge gleich ist.

Das gewaschene Erz wird nun mit einer kalten Lösung von 13 bis 75 Grm. Natriumhyposulfit in 1 Liter Wasser ausgelaugt. Enthält das Erz Gold, so ist es vortheilhafter, Calciumhyposulfit anzuwenden. Zur Herstellung desselben kocht man Kalk mit Schwefel: $3CaO + 12S = 2CaS_5 + CaS_2O_3$, lässt absetzen und leitet Schwefligsäure so lange in die klare Lauge, bis das Sulfid in Hyposulfit übergeführt ist, eine verdünnte Silberchloridlösung daher nicht mehr gefällt wird. Auf einigen Werken verwendet man als Fällungsmittel Natriumpolysulfid, welches aber weniger vortheilhaft ist als Calciumsulfid. Auch Schwefelwasserstoff, durch Zusammenschmelzen von Paraffin und Schwefel erzeugt, wird wohl zum Niederschlagen verwendet; jedoch ist das Verfahren unangenehmer und seltener in Ausführung. Wo Natriumhyposulfit in Anwendung ist, da verwandelt der beständige Zusatz von Kalk die Lösung allmählich in Calciumhyposulfit. Bevor man die Lösung in die Niederschlagsbottiche laufen lässt, muss man Sorge tragen, dass das zum Auslaugen der unedlen Metalle benutzte Wasser vollständig verdrängt ist. Dies kann leicht durch den Geschmack untersucht werden, da das Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natron und Silber deutlich süss schmeckt, oder auch dadurch, dass man die abgehende Flüssigkeit mit Calciumsulfid untersucht. Sobald sich die geringste Trübung bemerkbar macht, ist es Zeit, die Flüssigkeit zu sammeln, da die Wirkung des unterschwefligsauren Natrons beginnt: $2AgCl + 2Na_2S_2O_3 = 2NaCl + 2NaAgS_2O_3$. Das unterschwefligsaure Doppelsalz von Natron und Silber ist ausserordentlich löslich. Die Menge des Lösungsmittels und auch die nothwendige Zeit sind abhängig vom Reichthume der Erze, indem reiche mehr erfordern als arme; Erze, welche mehr als 20 bis 30 Stunden beanspruchen, werden selten verarbeitet. Sobald das unterschwefligsaure Natron nicht mehr süss schmeckt, prüft man mit Schwefelcalcium, ob das Silber vollständig entfernt ist. Es geschieht dies, indem man 1 bis 2 Tropfen Sulfidlösung aus einer Flasche mittels eines Glasstäbchens entnimmt und in ein Becherglas voll der abfliessenden Laugeflüssigkeit fallen lässt. Entsteht ein Niederschlag von Schwefelsilber, so setzt man das Laugen fort. Entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine leichte Färbung, so fügt man etwas von der Silber haltigen Lösung hinzu, um zu prüfen, ob ein Ueberschuss von Schwefelcalcium da ist. Ist dies der Fall, so hört man mit Laugen auf und wäscht das unterschwefligsaure

Natron mit kaltem Wasser aus. Sobald das Wasser zu fliessen aufhört, wird aus drei Stellen jedes Bottichs eine Probe genommen und untersucht. Wenn das Erz 30 bis 50 Ounces (0,093 bis 0,155 Proc.) enthielt, so dürfen die Rückstände nicht mehr als 4 Ounces (0,0124 Proc.) enthalten. Diese Proben werden ununterbrochen ausgeführt, oft 20 bis 30 an einem Tage. Ist der Silbergehalt auf 4 bis 6 Ounces (0,0124 bis 0,018 Proc.) herabgegangen, so wird der Bottich entleert; anderenfalls wird das Erz nochmals geröstet und gelaugt. Das ausgelaugte Erz wird auf die Halde gestürzt. — Die Silber haltige Natriumhyposulfitlösung lässt man in 2,4 Meter weite und 3,6 Meter tiefe Niederschlagsgefässe laufen und versetzt mit Calciumsulfidlösung: $2NaAgS_2O_3 + 2NaCl + CaS = Ag_2S + 2Na_2S_2O_3 + CaCl_2$. Die von dem gefällten Schwefelsilber abgezogene Lauge wird wieder verwendet. Es ist darauf zu achten, dass kein überschüssiges Schwefelcalcium vorhanden ist, da dieses später ein Niederschlagen des bereits gelösten Silbers als Schwefelsilber in den Laugebottichen veranlassen würde; dieses Schwefelsilber würde durch das Hyposulfit nicht wieder gelöst werden und somit verloren gehen. Man muss daher einen etwa entstandenen Ueberschuss von Sulfid mittels Silberlösung neutralisiren. Auf der Bertrand-Hütte erhält der Calciumsulfidzusatz beim Niederschlagen des Silbers einen wöchentlichen Zusatz von etwa 25 Kilogrm. Hyposulfit. Ist die klare Lösung abgezogen, so wird sofort neue eingelassen und ebenso behandelt und so fährt man 2 Wochen lang fort. Nach Ablauf dieser Zeit muss man die Niederschlagsgefässe entleeren. Zu diesem Zwecke wird der Schlamm lebhaft umgerührt, so in Gestalt eines dünnen Breies ausgehoben und auf Zeugfilter gebracht. Man benutzt dazu eine Reihe von Rahmen von etwa 75 Centim. im Quadrat, über welche Leinwand gespannt ist, und zwar hat man deren 30, die zu je 3 in einer Reihe auf einem Tische stehen, der mit einem 7 Centim. hohen Rande umgeben ist. Unterhalb des Tisches befindet sich eine geneigte Rinne, welche alle Flüssigkeit nach einem Sammelbehälter führt. Die den Niederschlag enthaltende Flüssigkeit aus den Niederschlagsbottichen wird nun hierher geschafft und fliesst von einem Filter auf das andere, worauf die Lösung hindurchgeht und das Schwefelsilber auf dem Filter zurückbleibt. Hat sich dort eine grössere Menge davon angesammelt, so wäscht man es mit Wasser aus bis zur vollständigen Entfernung des Calciumsulfides und trocknet es sodann direkt, oder nachdem es ausgepresst ist. — Das Schwefelsilber wird nun in einem Flammofen zunächst bei sehr niedriger Temperatur getrocknet und sodann langsam geröstet, wobei man die Temperatur eben so hoch hält, dass keine Schmelzung eintritt. Ist Schwefelgewinnung ökonomisch wünschenswerth, so erhitzt man das Sulfid auch wohl in einer Retorte und verdichtet den Schwefeldampf. O. H. Aaron hat auch vorgeschlagen, das frisch gefällte Sulfid unter allmählichem Zusatz von frisch gefälltem Kalke unter beständigem Umrühren zu kochen. Es bildet sich dann, schneller als durch direkte Wirkung von Schwefel, Calciumpolysulfid und man gewinnt den grössten

Theil des Schwefels so wieder. Die Lösung wird dann abgegossen und der Rückstand getrocknet und geröstet, wodurch eine graue, fast nur aus metallischem Silber bestehende Masse entsteht. — Früher wurde das erhaltene Silber in Graphittiegeln eingeschmolzen, was sich jedoch als zu kostspielig herausgestellt hat. Jetzt wird es unter Zusatz von etwas Blei in einem englischen Treibofen verarbeitet, wobei man die entstehende reiche Glätte zu Blei reducirt, welches man dann wieder in derselben Weise verwendet. Das Produkt hat 800 bis 900 Feingehalt.

W. G. Waring [1]) hat folgenden Versuch über die Gewinnung von Silber mit unterschwefligsaurem Calcium ausgeführt. 1125 Kilogrm. gepulvertes, mit 6 Proc. Salz chlorirend geröstetes Erz, welches neben Zink, Mangan, Antimon u. dgl. etwa 0,122 Proc. Silber und 5 Proc. Blei enthielt, wurden in einem 1,8 Meter hohen Bottich von unten mit heissem Wasser, dann von oben mit kaltem Wasser, nun mit einer Lösung von 44 Kilogrm. Calciumhyposulfit in 2400 Liter Wasser und schliesslich zur Verdrängung des Hyposulfites nochmals mit kaltem Wasser ausgelaugt. Da man die ersten 380 Liter der Hyposulfitlösung nach dem Fällen des Silbers fortlaufen liess, weil sie zu verdünnt waren, so betrug der Gesammtverlust an Hyposulfit 3,76 Kilogrm. — Ausführlich bespricht C. A. Stetefeld [2]) den Hyposulfidprocess.

Nach E. H. Rushell (Amer. P. Nr. 295 815, 295 886, 295 887, 296 710) werden die gerösteten Erze mit Wasser, dann mit einer Lösung von Kupfer- und Natriumhyposulfit ausgelaugt, um in bekannter Weise das Silber zu gewinnen, nachdem zuvor das Blei durch ein lösliches Carbonat gefällt ist. Oder es wird aus der mit Natriumhyposulfit gewonnenen Lauge zunächst das Blei durch ein Phosphat gefällt.

Nach G. Sebillot in Paris (Engl. P. 1882 Nr. 1913) werden die Erze, falls dieselben Sulfide enthalten, zunächst geröstet, anderenfalls unmittelbar gepulvert. Die Massen werden dann mit Schwefelsäure gemischt, auf gusseisernen Wagen durch einen erhitzten Kanalofen geführt, aus welchen die entwickelte Schwefligsäure in Bleikammern geleitet wird. Die erhaltenen Massen sollen dann ausgelaugt werden, das gelöste Eisen- und Zinksulfat zur Trockene verdampft und in Schachtöfen zu Metall reducirt werden. Aus dem Rückstande sollen Kupfer und Silber mittels Schwefelsäure ausgezogen, Gold durch Amalgamation gewonnen werden.

J. Cross und G. J. Wells in Widnes (Engl. P. 1883 Nr. 2386) wollen die gepulverten Erze mit heisser Salzsäure behandeln, die Lösung mit Kalk fast neutralisiren, durch ein mit Dampf erwärmtes Filter aus Asbest und Torf filtriren. Aus dem Filtrate krystallisirt beim Erkalten

---

1) Engineering Mining Journ. 37 S. 158.

2) Engineering Mining Journ. 37 S. 328, 350, 363, 409 und 479; Bd. 38 S. 239; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 417.



Chlorblei; der Rest des gelösten Bleies wird durch Sulfide (aus Sodarückständen) oder mit metallischem Eisen gefällt. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand soll zur Gewinnung des Schwefels geröstet werden, aus dem Rückstande wird durch Salzsäure Zink, Kupfer und Silber gelöst; letztere werden durch Laugen von Sodarückständen gefällt, der Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt und das Chlorsilber mittels Chlornatriumlösung von Schwefelkupfer getrennt. Schliesslich wird auch das Zink durch Sodarückstände gefällt.

Nach E. H. Russell in Park City, Utah (Engl. P. 1884. Nr. 5431) werden zur Gewinnung edler Metalle aus Erzen und metallurgischen Erzeugnissen, namentlich solchen, welche Gold und Silber an Arsen und Antimon gebunden enthalten und aus welchen die edlen Metalle durch Auslaugen mit Natriumthiosulfat nicht gewonnen werden können, entweder nach der Behandlung mit Thiosulfat oder sofort mit einer Lösung behandelt, welche durch Mischen von Thiosulfat mit einer Kupferlösung hergestellt wird. Am besten eignet sich Kupfersulfat. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$4Na_2S_2O_3 + 2CuSO_4 = Cu_2S_4O_6 . Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_4 + Na_2S_2O_3$$

ein Natriumkupferthiosulfat, in welchem das Kupfer leicht durch Silber ersetzt werden kann. — Das Verfahren wird von Stetefeld[1]) ausführlich besprochen.

Ueber den Keith'schen Process (vgl. J. 1883. 1304) liegen weitere Mittheilungen vor[2]). Darnach umfasst die Anlage der erwähnten Newyorker Gesellschaft 30 einen Meter hohe und 1,83 Meter weite Bottiche. Als Kathoden tauchen in jedem Bottich 13 aus dünnem Messingblech hergestellte Cylinder, 5 Centim. von einander concentrisch angeordnet, so dass sie 0,61 bis 1,83 Meter Durchmesser haben, 0,6 Meter tief ein. Das in einem Flammofen geschmolzene Rohblei wird auf einem runden drehbaren Gestelle in 12 Formen gegossen, welche 61 Centim. lange, 15 Centim. breite und 3 Millim. dicke Platten liefern. Die Lösung von essigsaurem Natrium und schwefelsaurem Blei wird durch unter den Bottichen liegende hölzerne Röhren von unten ununterbrochen in die Bottiche eingepresst, während sie oben wieder abfliesst, um in einem Behälter mit Dampfschlangen auf etwa 38° erwärmt und dann den Bottichen wieder zugeführt zu werden, so dass sie sich in einem fortwährenden Kreislaufe befindet. Das in den Mousselinsäcken mit Arsen, Antimon u. dgl. zurückbleibende Silber wird mit Salpeter und Soda verschmolzen. Die verwendete Edison'sche Dynamomaschine liefert bis 1400 Ampères. (Die Angabe, dass ein Strom von 1000 Ampères für Zelle und Stunde 5 bis 5,5 Kilogrm. Blei löst, ist wohl zu hoch gegriffen; vgl. Elektricität.)

---

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 505.
2) Annal. industr. 1884 S. 474; Engineering Mining Journ. 36 S. 372; 38 S. 155.

Gold- und Silbererze werden nach der Campbell Mining Company in New-York (Engl. P. 1882 Nr. 6076) gepulvert, geröstet und dann in ein Bad von geschmolzenem Blei gebracht. — Nach A. K. Huntington und W. E. Koch in London (Engl. P. 1882 Nr. 3831) werden die Erze in einem Ofen mit oxydirender Flamme geröstet, dann wird die Temperatur etwas erniedrigt und metallisches Blei oder eine leicht reducirbare Bleiverbindung eingeführt, worauf mit reducirender Flamme erhitzt wird. Das Blei nimmt die edlen Metalle auf, die nachher durch Cupellation gewonnen werden.

Zur Gewinnung von Silber und Gold aus Arseneisen wird dieses nach E. Probert (Am. P. Nr. 303232) geschmolzen und mit Glätte oder Blei gemischt.

Auf die Beschreibung von Blei- und Silberhütten in den Vereinigten Staaten von Nordamerika [1]) und Mexico [2]) möge verwiesen werden.

M. Dobers und Dziegiecki [3]) geben die Betriebsverhältnisse der Königl. Friedrichshütte bei Tarnowitz, Oberschlesien. Dieselbe lieferte i. J. 1882/83 8625 Tonnen Blei, 1139 Tonnen Glätte und 4976 Kilogrm. Brandsilber. Die zur Verschmelzung gelangenden Bleierze werden von der fiscalischen Friedrichsgrube geliefert, etwa 4 Proc. des Ganzen werden von Nachbargruben angekauft. Die Bleierze der Friedrichsgrube werden zum grösseren Theil von Privat-Zinkerzgruben, welche im Felde der ersteren Grube bauen, mitgewonnen und an dieselbe gegen Erstattung der Gewinnungs- und Förderkosten abgeliefert. Die Entschädigung von Seiten der Hütte wird nach dem Metallgehalte des Schmelzgutes auf Grund folgender Blei- und Silbertaxe berechnet.

Bleipreis auf der Friedrichshütte 24 Mark für 100 Kilogrm.

Blei-gehalt Proc.	Bezahlung für 100 Kilogrm. Blei im Schmelzgut Pf.	Blei-gehalt Proc.	Bezahlung für 100 Kilogrm. Blei im Schmelzgut Pf.	Blei-gehalt Proc.	Bezahlung für 100 Kilogrm. Blei im Schmelzgut Pf.	Blei-gehalt Proc.	Bezahlung für 100 Kilogrm. Blei im Schmelzgut Pf.
14	120	34	504	54	796	74	1016
18	208	38	568	58	844	78	1052
22	288	42	632	62	892	82	1084
26	364	46	688	66	936	84	1100
30	436	50	744	70	976	u.mehr	

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 385 und *393.
2) Iron 23 S. 184.
3) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1884 S. 89.

Silberpreis auf der Friedrichshütte für 1 Kilogrm. fein Mark		Bezahlung für 1 Grm. Silber im Schmelzgut	Silberpreis auf der Friedrichshütte für 1 Kilogrm. fein Mark		Bezahlung für 1 Grm. Silber im Schmelzgut
von	bis ausschl.	Pf.	von	bis ausschl.	Pf.
unter	120	6,5	152	154	8,4
120	122	6,6	156	158	8,6
124	126	6,8	160	162	8,8
128	130	7,1	164	166	9,1
132	134	7,3	168	170	9,3
136	138	7,5	172	174	9,5
140	142	7,7	176	178	9,7
144	146	8,0	180 und mehr		10,0
148	150	8,2			

Bei Erzen unter 14 Proc. Bleigehalt wird derselbe nicht weiter in Rechnung gestellt und nur der Silbergehalt nach vorstehender Taxe bezahlt. Solche Erze kommen übrigens höchst selten vor. Die beiden Tarife für die Blei- und Silberbezahlung steigen und fallen mit den Handelspreisen dieser Metalle auf der Hütte. Der dem Bleitarif zu Grunde gelegte Preis von 24 Mark für 100 Kilogrm. wird als Grundpreis betrachtet und der Betrag, um welchen der mittlere Quartalspreis höher oder niedriger gestanden hat, den Tarifsätzen zum dritten Theile zu bezw. abgerechnet. Betrug dieser Bleipreis z. B. 32,50 Mark, so tritt sämmtlichen Tarifpositionen gleichmässig (32,50 — 24,00) : 3 = 2,83 Mark hinzu.

Bezüglich des Probirens der Erze gelten die folgenden Bestimmungen. Die Ermittelung des Wassergehaltes im Erze wird sofort beim Abladen desselben durch Trocknen einer Probe von 100 Grm. auf dem Sandbade bei 100° vorgenommen. Die dokimastische Bestimmung des Blei- und Silbergehaltes dagegen geschieht immer erst am Ende des Quartales. Zu diesem Zwecke wird von jeder angelieferten Fuhre Schmelzgut ein gewisser Procentsatz der Lieferung als Probegut ausgehoben und nach der Verjüngung in den sogenannten Probekasten, die einzelnen Erzsorten jeder Grube gesondert, aufbewahrt. Die Bestimmung des Blei- und Silbergehaltes am Quartalsschlusse erfolgt alsdann nach wie vor vermittels der Probe im eisernen Tiegel, welche sich gegenüber den verschiedenen nassen Proben durch Einfachheit und Kürze auszeichnet und auch durch das Vorhandensein von Zinkblende und Schwefelkies bezüglich ihrer Genauigkeit nicht beeinträchtigt wird. — Die Ausführung der Probe findet in folgender Weise statt. Von dem in den Probekästen angesammelten und entsprechend zerkleinerten Probegut wird die Kreuzprobe im Gewichte von 1500 Grm. genommen; hiervon werden 1000 Grm. in 2 Packeten zu je 500 Grm. verpackt, amtlich versiegelt und als Controlproben 6 Monate lang zu etwaigen Schiedsproben aufbewahrt. Von den übrigen 500 Grm. wiegt man je 50 Grm.

für 2 Proben ab und verschmilzt dieselben nach Herstellung des Probemehls im schmiedeeisernen Tiegel unter Zusatz von 20 Grm. einer aus 8 Th. Potasche und 1 Th. Mehl bestehenden Mischung und 10 Grm. Borax im Windofen. Die hierzu verwendeten schmiedeeisernen Tiegel halten durchschnittlich 20 Proben aus, und kostet ein Stück gegen 3,50 Mark. Die erhaltenen Bleikönige werden bis auf Centigramm genau ausgewogen. Hierbei dürfen die Bleigehalte beider Proben nicht mehr als 1,5 Proc. von einander abweichen. Behufs Bestimmung des Silbergehaltes treibt man die Bleikönige auf der Kapelle ab und wiegt die sich ergebenden Silberkörner bis auf Zehntel-Milligramm aus. Als höchste Differenz ist hierbei 1 Milligrm. gestattet. Bei grösseren Differenzen beider Proben ist eine Wiederholung derselben nothwendig. — In letzter Zeit angestellte eingehende Untersuchungen haben ergeben, dass neben dem Blei- und Silbergehalte in einzelnen Erzsorten ein geringer Goldgehalt vorhanden ist, und zwar in den silberreichsten Erzen; derselbe ist indessen, da er nur 0,090 bis 1,614 Milligrm. in 100 Kilogrm. Erz beträgt, nicht scheidewürdig. Neuerdings wird in Folge des stetig wachsenden Zinkblendegehaltes der Erze auch der Zinkgehalt derselben vermittels der Schaffner'schen Schwefelnatrium-Probe festgestellt, um die zinkreichen und zinkarmen Erzsorten möglichst auseinanderhalten und den Flammofenbetrieb dadurch besser reguliren zu können. — Ein Bild von der gegenwärtigen Beschaffenheit der angelieferten Erze liefert die folgende, aus den Probezetteln des Etatsjahres 1881/82 zusammengestellte Tabelle (im Auszug; siehe S. 185), welcher die im Laboratorium von dem Obermeister Roeber ermittelten Zink- und Goldgehalte beigefügt sind.

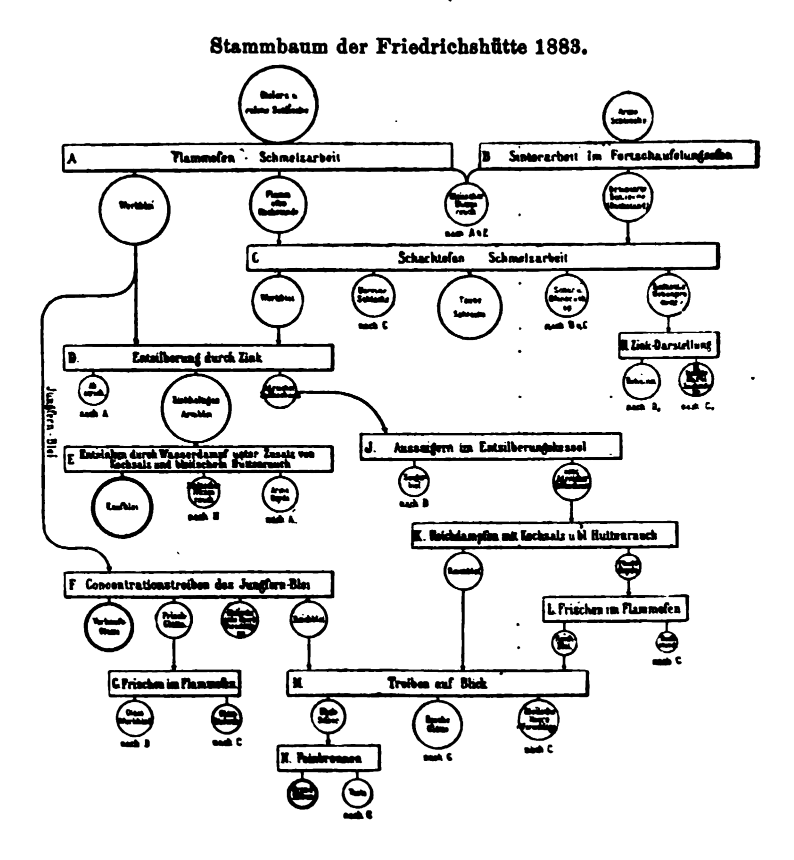
Augenblicklich sind 9 Flammöfen im Betriebe, zu welchen demnächst noch 2 weitere neue Flammöfen hinzutreten werden. Die Höhe der Ladungen auf die 12stündige Schicht beträgt 2000 bis 2750 Kilogrm. gemahlene Stufferze nebst Setzgraupen und 500 Kilogrm. reiche Schlieche. Ein Ofen verarbeitet in der Woche (zu 12 Schichten gerechnet) bis zu 39 Tonnen und im Jahre (zu 40 Betriebswochen gerechnet) 1560 Tonnen, mithin alle 9 Oefen 14 040 Tonnen Erz bezw. reiche Schlieche. Zur Bedienung eines Ofens sind in der 12stündigen Schicht 3 Mann, 1 Schmelzer und 2 Hinterleute, erforderlich. Dieselben erhalten als Gedingelohn für 100 Kilogrm. aus dem Erz dargestelltes, abstrichfreies Werkblei einschliesslich aller Nebenarbeiten 60 Pf., ingleichen für das aus dem Hüttenrauche und Abstrich bezw. den Oxyden, welche zur Flammofenschmelzbarkeit zugeschlagen werden, erhaltene Werkblei 20 bezw. 80 Pf. Hierbei stellt sich das Durchschnittslohn für den Schmelzer auf 2,85 Mark, für den Hintermann auf 2,35 Mark auf die Schicht. Zur Ausführung der Flammofenschmelzbarkeit wird während der ersten 4 Stunden die Erzladung geröstet, und zwar unter Anwendung von Steinkohlen für die Feuerung, da wegen des hohen Schwefelgehaltes zur möglichst vollständigen Abröstung die Temperatur während der Röstperiode schon ziemlich hoch gehalten werden muss.

Bezeichnung der Erzsorten	Bleigehalt Proc.	Silbergehalt für 100 Kilogrm. Erz Grm.	Goldgehalt für 100 Kilogrm. Erz Milligrm.	Zinkgehalt Proc.
Friedrichs-Grube.				
Stufferz	76,70	30,12	0,662	0,65
Grobkorn	80,80	44,38		0,25
Feinkorn	76,28	66,28		0,79
Schlieche Ia	74,05	48,98		0,86
„ Ib	64,96	60,58		2,11
„ IIa	69,29	55,62		1,74
„ IIb	60,49	59,98		3,35
„ III	56,52	55,68		3,11
„ IV	63,09	61,36		0,56
„ V	54,57	53,36		1,32
„ VI	59,90	60,60		0,79
„ VII	37,69	52,64		6,24
„ VIII	53,06	58,48		0,61
Neue Helene (galmeihaltig).				
Grobkorn	79,21	31,54	0,090	1,27
Feinkorn	77,78	47,14		1,96
Schlieche (blendehaltig)	66,58	40,12		6,49
Feinkorn	73,64	6,70		5,19
Schlieche	52,35	6,33		20,44
Paul Richard.				
Grobkorn	77,38	54,56	1,694	0,73
Feinkorn	76,25	125,07		1,46
Schlieche	58,12	89,47		8,02
Rudolph.				
Grobkorn	75,89	87,33	1,698	1,46
Feinkorn	70,39	157,90		2,19
Wilhelmsglück.				
Grobkorn	80,71	17,77	0,186	1,78
Feinkorn	78,96	31,57		1,95
Schlieche	61,09	31,63		9,44
Clara (Weissbleierz).				
Stufferz	57,60	2,00	—	—
Grobkorn	49,21	1,90		5,19
Feinkorn	46,03	1,00		3,78
Schlieche	44,37	1,32		2,44

Aus demselben Grunde muss das Rösten volle 4 Stunden dauern. Besonders die Zinkblende röstet schwer ab, eine unvollkommene Röstung übt aber nachher einen ungemein schädlichen Einfluss auf das Bleiausbringen aus, indem der noch im Ueberschuss vorhandene Schwefelgehalt die Bildung von Unterschwefelblei verursacht, welches ohne Reaction auf das Schwefelblei ist und ein Zusammenbacken der Ladung in grössere Stücke bewirkt; letztere erschweren das Arbeiten im Ofen ungemein und können nur durch Abkühlung wieder in Blei und Schwefelblei zerlegt

werden. Am Schlusse der Röstperiode wird zur abgerösteten Erzladung ein Zusatz von 150 bis 300 Kilogrm. Weissbleierz oder Hüttenrauch aus den Kanälen der Flammofenhütte (wesentlich aus schwefelsaurem

Stammbaum der Friedrichshütte 1883.



Blei mit 45 Proc. Blei bestehend) gegeben. Dieses Zuschlagen von kohlensauren und schwefelsauren Bleiverbindungen, wie sie für die Reactionsperiode erforderlich sind, hat sich als äusserst zweckmässig erwiesen, indem dieselben insbesondere eine schnelle Erweichung der Beschickung herbeiführen. Es folgt nun bei stärkerem Feuern die Schmelzperiode, und kann nach etwa 3stündiger Dauer derselben der erste Abstich stattfinden. Das dabei gewonnene Blei, das „Jungfernblei", weist den höchsten Silbergehalt des Flammofenwerkbleies, nämlich durchschnittlich 0,1075 Proc. Silber, auf, während die weiteren Abstiche durchschnittlich nur 0,05 Proc. enthalten. Das Jungfernblei wird in kleine Schüsseln gegossen und kommt nicht zur Zinkentsilberung, sondern wird, nachdem es vom Abstich befreit ist, zur Treibarbeit gegeben. Wenn der erste Abstich erfolgt ist, werden der bei der Zinkentsilberung

nach dem Einschmelzen des Bleies gewonnene Kesselabstich, welcher hauptsächlich aus Unterschwefelblei, vermengt mit metallischem Blei, besteht und durchschnittlich 75 Proc. Blei nebst 0,03 Proc. Silber enthält, und die nach dem Wasserdampfen des Bleies erhaltenen armen Oxyde, welche aus 78 bis 80 Proc. Bleioxyd und 19 bis 20 Proc. Zinkoxyd bestehen, als Zusätze zur Flammofenarbeit gegeben. Diese Zuschläge, für jede Beschickung gegen 500 Kilogrm. Abstich bezw. Oxyde, wirken wiederum durch eine kräftige Erweichung der Ladung recht günstig auf das Bleiausbringen ein; dabei stellt sich die Reduction der Oxyde auf diesem Wege gegenüber der bisherigen Verarbeitung derselben im Schachtofen billiger[1]). Die weiteren Abstiche des Werkbleies erfolgen in Zwischenräumen von 1 bis $1^1/_2$ Stunden, worauf am Schlusse der Schicht, nach etwa 7stündiger Schmelzperiode, die noch verbliebenen Rückstände aus dem Ofen ausgehackt werden, nachdem während der letzten Stunde bei heruntergelassenem Fuchsschieber gearbeitet worden ist, um aus den etwa im Ueberschuss vorhandenen oxydischen Bleiverbindungen noch möglichst viel Blei zu reduciren. Das Gesammtausbringen der Flammofenbeschickungen beträgt jetzt zwischen 45 und 55 Proc., ausschliesslich des vom Hüttenrauch, Abstich und den Oxyden gewonnenen Werkbleies. Der gegenüber dem früheren Bleiausbringen bei der Flammofenschmelzarbeit erhebliche Rückgang ist auf den hohen Schwefelgehalt der Erze, theils in Folge des Mangels an oxydischen Bleiverbindungen, theils in Folge der Zunahme fremder Schwefelmetalle in den Erzen, zurückzuführen.

Die bei der Flammofenarbeit erhaltenen Rückstände haben eine Aenderung sowohl bezüglich ihrer Masse, als auch ihres Bleigehaltes erfahren, indem dieselben von 16 Proc. der Masse mit 39 Proc. Bleigehalt auf 25 bis 35 Proc. der Masse mit 56 Proc. Blei- und 0,0174 Proc. Silbergehalt gestiegen sind. Auch besitzen diese Rückstände naturgemäss einen immer noch ziemlich hohen Schwefelgehalt, besonders in Form von Schwefelzink, welches auf die weitere Verarbeitung derselben im Schachtofen wiederum recht nachtheilig einwirkt. Als ein weiteres Zwischenprodukt von der Flammofenschmelzbarkeit ergeben sich Flugstaub und Hüttenrauch, welche in dem an die Flammöfen angeschlossenen Kanalsysteme gewonnen werden. Das letztere hat zugleich mit dem Umbau und Neubau der Flammöfen eine bedeutende Erweiterung erfahren. Die Kanäle haben jetzt eine Länge von etwa 400 Meter erreicht. Ueber die Beschaffenheit des Hüttenrauches geben die

1) Dazu bemerkt B. Kosmann (Chemikerzeit. 1884 S. 580), es scheine dem Verf. entgangen zu sein, dass die Röstperiode des Flammofenprocesses darauf hinarbeitet, möglichst viel oxydische Produkte in der Schmelzpost zu erzeugen, damit nach der Formel $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ die Reduction und Einschmelzung des noch unzersetzten Bleisulfurets vor sich gehen kann. Dass in diesem Stadium der Zuschlag von Bleisulfat oder Bleicarbonat ($PbS + PbCO_3 = 2Pb + SO_2 + CO$) ein diese Umsetzung nur befördernder sein kann und daher sehr zu statten kommt, ist selbstredend.

folgenden 3 Analysen Aufschluss, zu welchen die Proben an verschiedenen Stellen der Kanäle, nämlich in der Nähe des Ofens, sodann in dem mittleren Theile der Kanäle und endlich in der Nähe der Esse, genommen worden sind (vgl. S. 224).

	I	II	III
PbO	66,44	66,53	65,79
ZnO	3,77	4,55	4,05
Fe_2O_3	0,50	0,30	0,35
SO_3	27,48	27,11	27,79
Rückstand (SiO_2 und C)	2,14	1,20	2,30
	100,33	99,69	100,28

Die Summe des im Betriebsjahre 1881/82 in diesen Kanälen gewonnenen Hüttenrauches (447 Tonnen) ergibt 2,91 Proc. von der gesammten Beschickung der Flammöfen, wovon allerdings noch ein geringer Theil auf die beiden Sinteröfen und die Entsilberungskessel abgeht. Dabei wird die schädliche Einwirkung der Schwefligsäure auf die Vegetation fast gänzlich dadurch aufgehoben, dass die aus den Kanälen austretenden Ofengase noch durch eine 50 Meter hohe Esse ins Freie geführt werden. — Es wurden im Betriebsjahre 1881/82 in den 9 Flammöfen

verschmolzen:		daraus gewonnen:	
Bleierze . . .	10 297 Tonnen	Werkblei . . .	7041 Tonnen
Schlieche . .	2 640 „	Rückstände . .	3132 „
Hüttenrauch .	294 „	Hüttenrauch . .	447 „
Abstich . . .	1 278 „		
Arme Oxyde .	490 „		
	14 999 Tonnen		

Neben den 9 Flammöfen, welche die Verschmelzung der Erze und reichen Schlieche (mit über 50 Proc. Pb.) ausführen, sind noch 2 Sinteröfen (Fortschaufelungsöfen) im Betrieb, in welchen die armen Schlieche (mit weniger als 50 Proc. Pb) durch Abrösten und Zusammensintern zur Verhüttung in den Schachtöfen vorbereitet werden. Der Betrieb gestaltet sich in der Weise, dass am hintersten Theile des Ofens die zu sinternden Schlieche im Gewichte von 2250 Kilogrm. beim alten und 3000 Kilogrm. beim neuen Ofen in der 12stündigen Schicht aufgegeben werden. Indessen gelangt nicht die ganze Ladung gleichzeitig in den Ofen, sondern in 3 Posten von je 750 bezw. 1000 Kilogrm. nach je 4 Stunden. Nach Verlauf der ersten 4 Stunden werden die im hinteren Drittel des Ofens liegenden Schlieche in das zweite und nach weiteren 4 Stunden in das erste Drittel fortgeschaufelt. Nachdem auf diese Weise die Ladung im dritten und zweiten Theile des Ofens durch allmähliches Vorrücken an die Feuerbrücke, und damit in langsam steigende Temperatur, vorgewärmt und theilweise abgeröstet worden ist, gelangt dieselbe im vordersten Drittel des Ofens zur vollständigen Abröstung. Es wird hierbei während der ersten 2 bis 3 Stunden ein nicht allzu starkes Feuer auf dem Roste erhalten, dann bei schärferem Feuern ein Zuschlag von etwa 750 Kilogrm. feinem Schur, Bleiasche u. s. w. und etwa

300 Kilogrm. Hüttenrauch hinzugegeben, um eine vollständige Sinterung herbeizuführen. Nach Beendigung dieser 1- bis $1^1/_2$stündigen Sinterperiode werden die gesinterten Massen durch eine in dem Herdboden, dicht an der Feuerbrücke, befindliche, während des Betriebes mit einer Chamottplatte bedeckte Oeffnung im Gewölbe eines Querkanales mit Kratzen in untergeschobene eiserne Kastenwagen ausgehackt. Durch diese Behandlung der armen Schlieche hat man eine vorzügliche Vorbereitung derselben für das Schachtofenschmelzen erreicht, indem dieselben etwa 30 Proc. ihres Gehaltes an Wasser, Kohlensäure und Schwefel verlieren und zu compakten Massen zusammensintern, so dass man jetzt in derselben Zeit die 5- bis 6fache Menge Schlieche auf den Schachtöfen verschmelzen kann wie früher. Als Zuschläge zur Sinterarbeit werden, wie bereits angeführt, Hüttenrauch, Schur und Bleiasche verwendet. Der Hüttenrauch stammt aus dem Kanalsystem der Flammöfen, an welches auch die beiden Sinteröfen angeschlossen sind; derselbe wirkt in gleicher Weise wie bei der Flammofenschmelzarbeit. Unter feinem Schur versteht man den bei allen Ofenreparaturen und aus alten Beständen von unreinen Schlacken und Ofenbruch erhaltenen Siebdurchfall bis zu 5 Millim. Korngrösse; derselbe befördert wegen seines hohen Kieselsäuregehaltes das Zusammenfritten. Mit Bleiasche endlich bezeichnet man die von der Treibarbeit erhaltene pulverförmige Herdmasse aus der Glättegasse, welche mit feinen Glättetheilchen vermengt ist. Die gleichzeitige Verarbeitung derselben mit den zu sinternden Schliechen bietet insofern einen grossen Vortheil, als dabei die Ladung weicher geht und weniger Verluste durch Verdampfen von Blei entstehen; ausserdem erhält man aus derselben auf diese Weise ein für die Schachtofenarbeit vorzüglich geeignetes, angereichertes Schmelzgut mit einem Durchschnittsgehalte von etwa 63 Proc. Blei und 0,0305 Proc. Silber. Die aus 3300 bezw. 4050 Kilogrm. auf die 12stündige Schicht bestehende Beschickung der Sinteröfen liefert 1750 bezw. 2500 Kilogrm. geröstete Masse, bei einem Kohlenverbrauche von etwa 27 Proc. Im Jahre 1881/82 sind in beiden Oefen gesintert worden:

Arme Schlieche . .	2804 Tonnen
Feiner Schur . . .	1050 „
Hüttenrauch . . .	149 „
Bleiasche	22 „
	4025 Tonnen

Daraus wurden an gesinterten Schliechen 2611 Tonnen gewonnen.

Sieben Schachtöfen dienen zur Verarbeitung der Zwischenprodukte. Die Schachtöfen sind 5 Meter hoch und an Stelle des Rauhgemäuers mit einem eisernen Mantel, der aus 2 Meter langen und 1 Meter breiten Kesselblechen zusammengenietet ist, armirt. Die lichte Weite beträgt im Gestell 1,25 Meter, im oberen Theile des Ofens bis zur Gicht 1,75 Meter; 1 Meter über der Form ist der Schacht um 5 Centim. erweitert worden, nachdem man die Beobachtung gemacht hat, dass der Ofen an dieser Stelle am Stärksten angefressen wurde. Die Mauerstärke

des Kernschachtes beträgt 270 Millim., der Raum zwischen diesem und dem eisernen Mantel (in Stärke von 80 Millim.) ist mit Asche ausgefüllt, um sowohl die durch das Mauerwerk austretende Feuchtigkeit, als auch eine bei der Erwärmung des Ofens eintretende geringe Ausdehnung desselben zu gestatten. Der Herd ist nicht, wie zuerst, nach Art der Spuröfen und, wie später, nach Art der Sumpföfen, sondern als Tiegel zugestellt, und zwar beträgt die Tiefe des aus Gestübbe hergestellten Tiegels 500 Millim. Das Abstechen des Bleies erfolgt durch einen vom tiefsten Punkte des Herdtiegels ausgehenden und nach aussen aufsteigenden Stichkanal. Dieser bietet den Vortheil, dass das Abstechen bei nicht unterbrochenem Ofengange, und ohne gleichzeitigen Ausfluss von Schlacken mit dem Blei, erfolgen kann, indem der Boden des Tiegels immer mit geschmolzenem Blei bedeckt bleibt. Ein Niedersinken der Schlacke bis auf die Tiegelsohle, wodurch sich Schlackenansätze bilden könnten, wird dadurch vermieden. Der Stichkanal mündet mit seinem höchsten Punkte 19 Centim. unter der Form. An dieser Stelle ist eine eiserne Platte unter dem Kanal angebracht, welche verhindert, dass durch das öftere Abstechen die Stichkanalmündung tiefer zu liegen kommt. Das abgestochene Blei fliesst aus dem Kanal in einen in der Hüttensohle von Gestübbe hergestellten Stechherd. Die Schlacke dagegen fliesst ununterbrochen von dem obersten Theile des Tiegels in einem ebenfalls ansteigenden Kanale aus und über eine durch Wasser gekühlte, gusseiserne Schlackenspur, welche i. J. 1878 eingeführt worden ist, in untergestellte gusseiserne Tiegel. Diese werden durch Gabelwagen abgefahren. Die oberste Kante der Schlackenspur liegt 6 Centim. unter der Form, damit ein Ausblasen des Windes möglichst verhindert wird; das Schlackenauge im Herdtiegel liegt wiederum 6 Centim. tiefer. Die durch Wasser gekühlten Schlackenspuren sind von vorzüglicher Haltbarkeit und bewirken eine grosse Ersparniss an Arbeitszeit und Arbeitslohn gegenüber dem früher erforderlich gewesenen Herstellen der Schlackenspur. — Den oberen Abschluss des Ofens bildet eine unmittelbar anschliessende Blechhaube von gleichem Durchmesser wie der Ofen und von 3 Meter Gesammthöhe, welche mit einer Doppelthüre zum Aufgeben der Beschickung versehen ist. Anschliessend an die Haube ist die Rauchleitung angebracht, durch welche sämmtliche aus dem Ofen austretenden Gase entweichen müssen. Diese geht zunächst nach abwärts in einen auf der Hüttensohle befindlichen Blechkasten, der unten mit Wasser gefüllt ist und in welchem sich bereits ein grosser Theil des Hüttenrauches absetzt. In dieses abwärts gehende Rohr hat man versuchsweise, zur Beförderung des Zuges, ein kleines Dampfrohr eingeleitet, welche Vorrichtung sich recht gut bewährt hat. Von dem Kasten führt ein zweites, senkrecht aufsteigendes Rohr zu der immer für mehrere Oefen gemeinschaftlichen Rohrleitung, welche in die Esse mündet. An den Rauchleitungen sind ihrer ganzen Länge nach Explosionsklappen angebracht. Die Gewinnung des Hüttenrauches, welcher mit seinem hohen Zinkgehalte ein vorzügliches Material für die Zinkhütte liefert,

erfolgt theils in den erwähnten Wasserkästen, theils in den an der eigentlichen Rohrleitung angebrachten, stehenden Rohren, welche mit Thüren versehen sind. Neben dieser vortheilhaften Gewinnung von Hüttenrauch haben die Rauchcondensations-Vorrichtungen sich insofern sehr gut bewährt, als die schädliche Einwirkung der Ofengase auf die Gesundheit der Arbeiter dadurch wesentlich verringert wird. Zur Erreichung des gleichen Zweckes dient vor dem Ofen auch noch ein Schirm von Eisenblech mit oben anschliessendem, über 8 Meter langem Rohre, durch welches die beim Abstechen des Bleies und beim Ausarbeiten des Ofens sich entwickelnden Gase sofort ins Freie abgeführt werden.

Die zur Verarbeitung im Schachtofen gelangenden Zwischenprodukte sind Flammofenrückstände und gesinterte Schlieche, welche zusammen verschmolzen werden. Ferner wurde bisher auch das Verschmelzen der beim Wasserdampfen fallenden armen Oxyde, sowie das Frischen der Repetitionsglätte im Schachtofen ausgeführt, welche beiden Arbeiten indess jetzt, wie bereits angegeben, behufs Entlastung der Schachtöfen in den Flammöfen mit gutem Erfolge vorgenommen werden. Diesen Zwischenprodukten setzt man die übrigen beim Betriebe fallenden bleiischen Nebenprodukte in geringen Mengen zu. Ein Gichtsatz umfasst 1000 bis 1300 Kilogrm. Beschickung und 200 bis 250 Kilogrm. Koks, welche abwechselnd in horizontalen Lagen in den Ofen gesetzt werden. Bei normalem Gange leistet ein Ofen in 24 Stunden 10 bis 14 solcher Gichten. Die Dauer einer Betriebszeit beträgt 7 bis 8 Wochen. Auch hierbei macht sich gegenwärtig der sehr hohe Zinkgehalt der Erze in recht nachtheiliger Weise bemerkbar, indem er durch Bildung von zinkischen Ofenbrüchen ein schnelles Zuwachsen des Ofens bewirkt. Um Betriebszeiten von grösserer Dauer zu erzielen, wird der Ofen, nachdem er gegen 3 Wochen im Betrieb ist, etwas heruntergelassen und mit Räumeisen, so weit dies von unten durch die geöffnete Vorwand und von oben von der Thüre der Gichthaube aus möglich ist, durchgestossen, so dass die bereits gebildeten Ansätze gelöst werden. Der Betrieb geht alsdann in der bisherigen Weise weiter, bis endlich die Gichtenzahl auf 6 bis 7 in 24 Stunden herabsinkt, worauf der Ofen vollständig heruntergelassen, ausgeschurt und von den Ofenbrüchen gereinigt wird. Den gereinigten Ofen mauert man unten im Gestell und, so weit nothwendig, auch im oberen Theile des Ofenschachtes mit gewöhnlichen Formziegeln, welche sich nach wie vor als das beste und billigste Material bewährt haben, frisch aus, stellt den Herd neu her und kann dann den Betrieb (nach etwa 6 Tagen) wieder von Neuem beginnen.

Die Zusammensetzung der Beschickung für das Verschmelzen der Flammofenrückstände und gesinterten Schlieche ist in der Regel folgende:

1250 Kilogrm. Flammofenrückstände,
1250 „ gesinterte Schlieche,
250 „ alte Bleischlacken (von Betrieben aus früheren Jahrhunderten),

1000 bis 1300	Kilogrm.	Eisenfrischschlacken,
600 bis 900	„	Kalkstein,
1000 bis 1500	„	Triftschlacke,
250 bis 300	„	unreine Schlacke,
100	„	Herd (vom Treibofen),
50 bis 150	„	Muffelrückstände,
50 bis 100	„	bleihaltiges Gestübbe,
100 bis 150	„	Saustücke.

Aenderungen in dieser Beschickung werden je nach dem Ofengange, welcher insbesondere nach dem Flüssigkeitsgrade der Schlacke beurtheilt wird, vorgenommen. Dieselben beschränken sich auf einen grösseren oder geringeren Zusatz von Eisenfrischschlacke, Kalkstein und Triftschlacke. Im Uebrigen geschieht die Regulirung des Ofenganges durch Aenderung in der Höhe des Satzes und der Windpressung. — Die derartig zusammengesetzte Beschickung unterscheidet sich von der in früheren Jahren gebräuchlichen wesentlich dadurch, dass das Zuschlageisen vollständig in Wegfall gekommen ist, da man erfahrungsmässig festgestellt hat, dass aus den Eisenfrischschlacken, welche von alten Frischfeuerhalden in der dortigen Gegend zu einem billigen Preise bezogen werden, genügend Eisen zur Aufnahme des in der Beschickung enthaltenen Schwefels reducirt wird. Ferner wird ein Theil der zuzusetzenden Triftschlacken durch Bleischlacken ersetzt, welche von alten Halden der Umgegend (aus früheren Jahrhunderten stammend) bezogen werden; dieselben enthalten zum Theil noch bis 10 Proc. Blei. Endlich werden die sämmtlichen beim Betriebe erhaltenen bleiischen Nebenprodukte und Abgänge, welche früher zum Theil für sich im Schachtofen verschmolzen wurden, jetzt als Zuschläge zu dieser Schmelzarbeit gegeben. Die Beschaffenheit der Beschickung ist eine sehr basische, und zwar in Rücksicht auf den hohen Gehalt an Schwefel und Zink, welches letztere nicht verschlackt, sondern im Hüttenrauch und Ofenbruch wieder gewonnen wird und zur weiteren Zugutemachung in die Zinkhütte gelangt. — Die Beschickung wird, wie bereits erwähnt, in Höhe von 1000 bis 1300 Kilogrm. für jede Gicht mit 200 bis 250 Kilogrm. Koks verschmolzen. Der hierzu verwendete Koks wurde in früheren Jahren von Zabrze, wo derselbe aus Kohlen der Königin-Louise-Grube in Appolt'schen Oefen hergestellt wird, bezogen, später zum Theil von der Tarnowitzer Gas-Anstalt; neuerdings wird jedoch nur Koks aus gewaschenen Kohlen von Orzesche und Ostrauer Koks verwendet, welcher letztere wegen seiner grösseren Festigkeit vorzüglich geeignet und in dieser Hinsicht allen Oberschlesischen Kohlensorten vorzuziehen ist. Das Abstechen des Werkbleies erfolgt in Zwischenräumen von 2 bis 3 Stunden. Bei normalem Ofengange werden in 12stündiger Schicht 2000 bis 3000 Kilogrm. mit einem durchschnittlichen Silbergehalte von 0,05 Proc. gewonnen. — Die Schlacke ist eine Subsilicatschlacke mit etwa 26 Proc. SiO_2 und in Folge dessen im Allgemeinen so arm an Blei (0,22 bis 1 Proc.) und Silber (0,0003 Proc. durchschnittlich), dass sie nicht mehr zu den Repetitionsarbeiten zurückgegeben zu werden braucht. Sie ist auch

demgemäss sehr dünnflüssig und fliesst ununterbrochen ab. Gleichzeitig mit der Schlacke fliesst der Bleistein ab, welcher einen durchschnittlichen Bleigehalt von 5 Proc. mit 0,01 Proc. Silber hat. Derselbe wird, nach vorheriger Abröstung im Sinterofen, wiederum im Schachtofen verarbeitet.

Für die Verschmelzung des silberreichen Zinkstaubs nach dem Flach'schen Verfahren wird die Beschickung in der Weise gemöllert, dass auf 2500 Kilogrm. silberreichen Zinkstaub 2500 Kilogrm. Triftschlacke und Schur, 250 Kilogrm. Eisenfrischschlacke und 250 Kilogrm. Kalkstein kommen, und werden Gichten von 300 Kilogrm. dieser Beschickung mit 60 Kilogrm. Koks gesetzt. Der Betrieb schliesst sich im Uebrigen genau an die bereits geschilderte Schachtofenschmelzarbeit an. Es sei nur noch erwähnt, dass diese Arbeit regelmässig in einem frisch zugestellten Ofen, und zwar bei sehr schwacher Windführung, vorgenommen wird, und dass ebenso nach Beendigung derselben Glätte oder arme Oxyde wegen des hohen Silbergehaltes der Beschickung zum Ausspülen des Ofens nachgesetzt werden. Eine solche Schmelzarbeit liefert Reichblei mit einem Silbergehalte von durchschnittlich 2 Proc., welches in den Treibofen zum Reichtreiben gelangt. Sämmtliche hierbei fallende Schlacke geht zur Schachtofenarbeit zurück, um etwaige Silberverluste in der Schlacke zu vermeiden. Beide in den Schachtöfen umgehende Schmelzarbeiten liefern neben Schlacke und Bleistein noch verschiedene bleiische bezieh. zinkische Nebenprodukte, und zwar 1. Schwarzer, bleiischer Ofenbruch, welcher beim Aushauen der Oefen gewonnen wird und folgende Zusammensetzung hat:

	I		II
Pb	28 Proc.		32 Proc.
Zn	30 „		27 „
Ag	0,005 Proc.		0,005 Proc.
S	18 Proc.		9 Proc.
Fe	9 „		6 „
Rückstand (C, SiO_2, Al_2O_3)	20 „	C	2 „
		$SiO_2 + Al_2O_3$	18 „

2. Grüner, zinkischer Ofenbruch, welcher gleichfalls beim Ausblasen der Oefen gewonnen wird und hauptsächlich aus Zinkoxyd besteht. Die sehr wechselnde Zusammensetzung desselben weist im Durchschnitt 60 Proc. Zn, 13 Proc. Pb und 0,005 Proc. Ag auf. 3. Hüttenrauch aus den Rauchcondensations-Vorrichtungen der Schachtöfen mit durchschnittlich 50 Proc. Zn, 24 Proc. Pb und 0,005 Proc. Ag und 4. Saustücke, welche hauptsächlich aus Bleistein bestehen und wieder zur Schachtofenarbeit zurückgehen. — Der schwarze Ofenbruch wird mit möglichst schwefelfreier Beschickung wieder im Schachtofen verschmolzen, während der grüne Ofenbruch und Hüttenrauch mit ihrem hohen Zinkgehalte zur Verarbeitung in die Zinkhütte gelangen.

Ein Bild von dem gegenwärtigen Umfange der Schachtofenarbeiten geben die folgenden Zahlen. Im Etatsjahre 1881/82 wurden verschmolzen:

5646 Tonnen Flammofenrückstände und gesinterte Schlieche,
434 „ silberreicher Zinkstaub und
3777 „ andere bleiische Geschicke,

einschliesslich 638 Tonnen Repetitionsglätte und 734 Tonnen arme Oxyde, welche letzteren beiden, während eines Theils des verflossenen Jahres noch im Schachtofen zu Gute gemacht wurden.

Hieraus wurden gewonnen:

4613 Tonnen Werkblei, einschliesslich 372 Tonnen Reichblei vom Verschmelzen des silberreichen Zinkstaubs,
1312 „ unreine Schlacke,
1238 „ Ofenbruch (schwarzer und grüner) nebst Schur und
382 „ zinkischer Hüttenrauch.

Die Entsilberung des Werkbleies hat durch die Einführung des Parkes'schen Zinkprocesses im J. 1868 an Stelle des früheren Pattinson'schen Verfahrens eine vollständige Umänderung erfahren. Der Grund für die Einführung dieses Verfahrens lag hauptsächlich darin, dass die Analysen des beim Pattinson'schen Krystallisationsprocess erzeugten Kaufbleies einen bei der Beurtheilung der Qualität desselben nicht zu vernachlässigenden Gehalt an Kupfer und Antimon nachgewiesen hatten, dessen merkbares Auftreten zumeist nur in der allmählichen Concentration durch die mit dem Pattinson'schen Verfahren verbundene Reduction des Kesselabstrichs seine Erklärung findet. Das beim Zinkprocess erhaltene Kaufblei ist einerseits reicher, andererseits überhaupt gleichmässiger in der Qualität; zugleich ist das gesammte Silberausbringen höher, da die Grenze der Zinkentsilberung erst bei 0,00015 Proc. Silber eintritt, die des Pattinson'schen Verfahrens dagegen höher liegt. Ausserdem bietet der Zinkprocess insofern nicht zu unterschätzende Vortheile, als derselbe gegenüber dem Krystallisationsprocess eine Ersparniss an Arbeitskraft und Arbeitslohn (wegen der grösseren Einfachheit der Arbeit) und eine Kostenersparniss von etwa 6 Proc. herbeigeführt hat, während zugleich eine bedeutende Erhöhung der Leistung bei gleichem Zeitaufwand und gleichen Betriebsvorrichtungen eingetreten ist. — Die Entsilberung des Werkbleies, und ebenso die darauf folgende Entzinkung, wird in 10 Stück gusseisernen Kesseln mit einer beim Wasserdampfprocess aufgesetzten Blechhaube vorgenommen. In einem solchen Kessel werden 15 Tonnen (15000 Kilogrm.) Werkblei von den Flamm- bezieh. Schachtöfen mit einem durchschnittlichen Silbergehalte von 0,0540 bezieh. 0,0500 Proc. eingeschmolzen, wozu ungefähr 5 Stunden erforderlich sind. Nach Zusatz von Kohlenklein und Polen mit grünen Holzstangen wird der Abstrich im Gewichte von etwa 2250 Kilogrm. bezieh. 500 Kilogrm. mit einem Bleigehalte von durchschnittlich 75 Proc. und einem Silbergehalte von durchschnittlich 0,0300 Proc. abgezogen; denselben setzt man, wie bereits erwähnt, jetzt direkt beim Erzschmelzen im Flammofen zu. Hierauf erfolgt, bei stärkerem Feuer unter dem Kessel, der erste Zinkzusatz in Höhe von 50 Kilogrm. Nach dem Einschmelzen desselben wird das Bleibad kräftig mit Rührkellen durch einander gerührt, um

eine innige Vermengung des Zinkes und Bleies herbeizuführen. Alsdann lässt man den Kessel etwas abkühlen. Es scheidet sich nun langsam im Verlaufe einiger Stunden die specifisch leichtere Zinksilberlegirung mit einem Silbergehalte von 0,5 Proc. als schaumige Masse auf der Oberfläche des Bleibades aus; dieselbe wird mit flachen Schaufeln abgehoben, wobei man zugleich die am Kesselrande sich ansetzenden starren Massen abstösst und herausnimmt. Dieses muss mit grosser Sorgfalt und so lange ausgeführt werden, als noch Zinkschaum sich bildet, und bis das Blei so weit abgekühlt ist, dass Bleikrystalle sich zu bilden beginnen. Nachdem hierauf der Kessel wieder heiss gefeuert ist, folgt der zweite Zinkzusatz in Höhe von 40 Kilogrm., und geht der Betrieb in der obigen Weise fort. Der Silbergehalt des zweiten Zinkschaumes beträgt 0,3 Proc. Endlich erfolgt noch ein dritter Zinkzusatz, dessen Höhe sich nach dem Silbergehalte der nach dem zweiten Zinkzusatz genommenen Probe richtet und zwischen 20 und 30 Kilogrm. beträgt. Der dritte Zinkschaum enthält 0,2 Proc. Silber. Die nunmehr gewonnene Probe darf ein sichtbares Silberkorn auf der Kapelle nicht mehr ergeben, widrigenfalls ein vierter Zinkzusatz von 5 bis 10 Kilogrm. gegeben wird. Zur Entsilberung des Werkbleies ist demnach durchschnittlich 1 Proc. Zink erforderlich, welches günstige Verhältniss dem Umstande zuzuschreiben ist, dass der zweite und dritte Zinkschaum, welcher erfahrungsmässig noch nutzbares Zink enthält, bei der Entsilberung eines anderen Kessels wieder zugesetzt wird.

Der erste Zinkschaum, welcher am silberreichsten ist, gelangt zum Aussaigern des Bleies in den Treibofen, während diese Arbeit früher weniger vortheilhaft in einem Entsilberungskessel vorgenommen wurde, und zwar geschieht dies in der Weise, dass ein alter Treibofenherd, der bereits zum Abtreiben benutzt worden ist, mit Holzknüppeln belegt wird, auf welche man den in kleine Schüsseln gegossenen Zinkschaum, immer 6 Tonnen zusammen, einsetzt. Bei Unterhaltung eines Steinkohlenfeuers auf dem seitlichen Rost fängt das Blei an auszusaigern. Der eingesetzte Zinkschaum liefert etwa 3500 Kilogrm. Blei mit 0,03 Proc. Silber, welches in einer in die Glättegasse eingelegten Blechrinne direkt in untergehaltene Schöpfkellen läuft und sofort wieder in Schüsseln ge gossen wird; dieselben gehen zur Zinkentsilberung zurück, und zwar wird die Entsilberung dieses Saigerbleies wegen seines geringen Silbergehaltes für sich allein vorgenommen. Der im Treibofen verbleibende Rückstand von etwa 2500 Kilogrm. silberreichem Zinkstaub, welcher bei 1,5 Proc. Silbergehalt aus Zink und etwas Blei besteht, wird durch Aufgiessen von Wasser erhärtet und dann in der bereits angegebenen Weise nach dem Flach'schen Verfahren auf Reichblei verschmolzen. Das bei der Entsilberung nach dem Abheben des Zinkschaumes zurückbleibende silberfreie Blei muss noch von dem durchschnittlich 0,6 Proc. betragenden Zinkgehalte befreit werden, was früher durch Polen mit Stassfurter Gewerbesalz geschah. Dieses Verfahren wirkte jedoch sehr schädlich auf die Gesundheit der Arbeiter ein; es wurde daher bald

zur Anwendung des Corduri é'schen Wasserdampfverfahrens übergegangen [1]). Gleichzeitig wurde der schädlichen Einwirkung der dabei sich entwickelnden Blei- und Zinkdämpfe, sowie der staubförmigen Oxyde dadurch gesteuert, dass man während des Dampfens den Kessel mit einer Blechhaube bedeckt, welche zugleich ein Herausspritzen des in heftiger Wallung befindlichen Bleies verhindert. Diese Haube wird oben durch ein mit einer beweglichen Muffe versehenes Rohr mit einer Rauchleitung verbunden, die in das Kanalsystem der Flammöfen einmündet. Neben den sanitären Vortheilen und der Vermeidung von Metallverlusten wird durch das schnelle Absaugen der Gase die Gefahr von Knallgasexplosionen vollständig beseitigt. Das Einleiten des Dampfes (von 1 bis $1^1/_2$ Atmosphären Druck), geschieht durch ein gebogenes schmiedeeisernes Rohr, welches mit kleinen seitlichen Löchern versehen ist und bis in die Mitte des Bleibades reicht. Das Dampfen beginnt, nachdem das Bleibad bis zu dunkler Rothgluth erhitzt ist, und wird so lange — etwa 3 bis 4 Stunden — fortgesetzt, bis die genommenen Bleiproben sehr weich sind und ein ganz krystallinisches Aussehen haben. Nach Abstellung des Dampfes lässt man den Kessel erkalten und hebt dann die an der Oberfläche des Bleibades abgesetzten Oxyde (im Gewichte von etwa 1500 Kilogrm.) mit Schaufeln vorsichtig ab, wobei dem Verstäuben derselben durch fortwährendes Aufgiessen von Wasser nach Möglichkeit vorgebeugt wird. Die Oxyde (78 bis 80 Proc. PbO mit 19 bis 20 Proc. ZnO) gelangen, wie oben ausgeführt, direkt zur Verarbeitung in den Flammöfen als Zusatz zur Erzpost. Das zurückbleibende fertige Kaufblei (etwa 10 Tonnen für jeden Kessel) wird in Muldenform gegossen, gewogen, numerirt und gestempelt und ist dann Handelswaare. Das Flammofenblei wird hierbei von dem Schachtofenblei getrennt gehalten und mit besonderen fortlaufenden Nummern versehen, da ersteres sich durch besondere Reinheit auszeichnet und als „Selected-Blei“ in den Handel geht. Ueberhaupt beträgt das durch

1) Zu dem zinkhaltigen Armblei, welches bis dahin nur nach dem Corduri é'schen Wasserdampfprocess von seinem Zinkgehalte befreit und zu Kaufblei gemacht wurde, wird gegenwärtig noch Kochsalz und bleiischer Hüttenrauch (aus den Condensationskanälen der Flammöfen) zugegeben, um die Zersetzung des Zinks zu beschleunigen. Es ist dies somit eine Combination des Corduri é'schen Processes und der demselben unmittelbar vorausgegangenen Anwendung von Chloralkalien mit Bleisulfat und kann insofern mit dem früheren als vollständig identisch bezeichnet werden, als nur an Stelle des Durchrührens des Bleibades mit den Chloralkalien nebst Bleisulfat vermittels frischer Stangen hier ein Durchrühren durch direkt zugeleiteten Wasserdampf stattfindet. In beiden Fällen tritt der Wasserdampf, wenn auch in verschiedenem Maasse, als wirksames Mittel auf, wird aber in seiner Wirkung von den Chloralkalien wesentlich unterstützt. Es findet nämlich neben der durch Wasserdampf allein bewirkten Umwandlung des Zn zu ZnO noch ausserdem der chemische Vorgang statt: $Zn + 2NaCl + PbSO_4 = Pb + ZnCl_2 + Na_2SO_4$, welch' letztere Salze gemeinsam mit dem ZnO eine feste, zusammengebackene Schlacke bilden und auf dem Bleibade sich absetzen. Die Menge des für diesen Process angewendeten Kochsalzes beträgt für jeden Entsilberungskessel von etwa 12 Tonnen zinkischem Armblei nur ungefähr 40 Kilogrm.

Analysen nachgewiesene Maximum an fremden Bestandtheilen in diesem Blei nur 0,005 Proc. (vgl. S. 173). — Die früher für das Pattinson-sche Verfahren benutzten schmiedeeisernen Kessel, welche sich wegen grösserer Haltbarkeit trotz ihres hohen Preises recht gut bewährt hatten, sind jetzt mit Rücksicht auf den in Folge des Wasserdampfverfahrens erhöhten Kesselverbrauch abgeworfen und statt ihrer gusseiserne Kessel, welche bei einem Preise von etwa 300 Mark durchschnittlich 18 bis 19 Entsilberungen aushalten, in Anwendung. Die gesammte Arbeit des Einschmelzens, Entsilberns, Entzinkens und Auskellens des Bleies, nimmt im Ganzen über 40 Stunden in Anspruch. — Zur Entsilberung gelangten im Etatsjahre 1881/82: an Flammofenwerkblei 5731 Tonnen, an Schachtofenwerkblei 4182 Tonnen, somit im Ganzen 9913 Tonnen, und wurden daraus an Kaufblei gewonnen 7763 Tonnen.

Behufs Untersuchung der Anwendbarkeit des Schnabel'schen combinirten Wasserdampf- und Ammoniak-Verfahrens (vgl. J. 1880. 96) ist auf der Lautenthaler Hütte versuchsweise die Verarbeitung von Friedrichshütter Zinkschaum vorgenommen worden. Dieselbe lieferte folgende Resultate. 24 885 Kilogrm. ungesaigerter Zinkschaum gaben nach der Saigerung 13 361 Kilogrm. Reichschaum, welcher nach der Cordurié'schen Methode durch Wasserdampf zersetzt wurde. In Folge der dabei angewandten Vorsicht, den Zutritt der Luft auf das Sorgfältigste zu verhindern, gelang die Zersetzung recht gut, und erfolgten 7570 Kilogrm. Reichblei nebst 5764,5 Kilogrm. Oxyde, welch letztere, der Extraction mit Ammoniumcarbonat unterworfen, 1017,5 Kilogrm. Zinkweiss ergaben. Die entzinkten Oxyde wurden gemeinschaftlich mit dem Reichblei vertrieben und lieferten: 126,7 Kilogrm. Brandsilber mit 997 Feingehalt, 6450 Kilogrm. Vorschläge, 5250 Kilogrm. Abzüge und 1650 Kilogrm. Herd. An Bleiprodukten wurden ausserdem erzielt: 9797,5 Kilogrm. raffinirtes Blei, 8 Kilogrm. Blei in Schwarten, 480,5 Kilogrm. Bleidreck, 1025 Kilogrm. Waschblei und 189,5 Kilogrm. Bleigelb. Der Gesammt-Bleigehalt in dem verarbeiteten Zinkschaum hatte nach der Probe 22 233 Kilogrm. betragen, der Gesammt-Silbergehalt 131,283 Kilogrm. Von letzterem wurden 128,641 Kilogrm. als Brandsilber ausgebracht, der Rest ist in den silberhaltigen Zwischenprodukten, welche nicht für sich allein aufgearbeitet werden konnten, enthalten. Jedenfalls würde man nach der Ansicht des Lautenthaler Hüttenamts auf diesem Wege ein gleich hohes Silberausbringen erreichen, wie bei der Verarbeitung des dortigen Zinkschaums, welches daselbst von 102 bis 102,5 Proc. bei Anwendung des Flach'schen Verfahrens auf 105,6 Proc. in Folge der Anwendung des Schnabel'-schen Verfahrens gestiegen ist.

Zum Abtreiben sind nach wie vor 2 Treiböfen von unveränderter Construction im Betrieb. Zur Aufnahme der abgehenden Bleidämpfe dienen die alten, früher gemeinschaftlich für die Schacht- und Treiböfen hergestellten Condensationskammern, an welche eine noch mit einer besonderen Feuerung versehene, 26,7 Meter hohe Esse angeschlossen

ist. Die Herstellung des Herdes geschieht in der bisherigen Weise, und zwar aus Dolomit von folgender Beschaffenheit:

$CaCO_3$	49,86 Proc.
$MgCO_3$ . . .	32,82 „
Fe_2O_3	4,10 „
Al_2O_3	7,00 „
SiO_2	6,00 „

unter Zusatz von 25 Proc. feuerfestem Thon. — Die Treibarbeit selbst zerfällt, wie bisher, in eine doppelte: das Arm- oder Concentrationstreiben und das Reichtreiben, welchem ersteren das von den Flammöfen gewonnene Jungfernblei, nachdem dasselbe vom Abstrich befreit ist, übergeben wird, während zu letzterer Arbeit das beim Verschmelzen des silberreichen Zinkstaubs fallende Reichblei geht. Eine wesentliche Umgestaltung des Betriebes hat gegen früher insofern stattgefunden, als sowohl das Arm-, wie das Reichtreiben mit Nachsetzen erfolgt, welche Einrichtung sich als recht zweckmässig und rentabel erwiesen hat.

Es werden beim Armtreiben zunächst 8250 Kilogrm. Werkblei auf den Herd gebracht und dann allmählich durch die im Ofenkranz befindliche Oeffnung 11 750 Kilogrm. nachgesetzt, sodass der Gesammt-Einsatz 20 Tonnen beträgt. Die Dauer des Processes währt gegen 40 Stunden, während welcher Zeit ein fünfmaliger Wechsel der Belegschaft in 8stündigen Schichten stattfindet. Die Concentration wird bis auf etwa 1 Tonne Reichblei mit einem Silbergehalte von etwa 1,07 Proc. fortgesetzt. Das Reichblei wird behufs Abtreibens bis zum Blick dem Reichtreiben übergeben. Beim Reichtreiben werden zuerst 7000 Kilogrm. Reichblei eingesetzt und dann allmählich 3000 Kilogrm. nachgesetzt, im Ganzen beträgt also der Einsatz 10 Tonnen. Man erhält 75 bis 115 Kilogrm. Blicksilber mit 5 bis 10 Proc. Unreinigkeiten. Die bei der Treibarbeit gewonnene Glätte beträgt 85 bis 86 Proc. vom eingegesetzten Werkblei. Die beim Armtreiben fallende Glätte gelangt als Kaufglätte in den Handel, während die Glätte vom Reichtreiben, die noch einen Silbergehalt von 0,01 Proc. aufweist, als sogenannte Repetitionsglätte wieder reducirt wird. Die wesentlichen Vortheile des Abtreibens mit Nachsetzen bestehen in der Ersparniss an Brennmaterial und Arbeit und in den geringeren Metallverlusten (wegen Erzeugung von weniger bleiischem Herd und Vorschlägen). Ausser Blei, Glätte und Blicksilber ergeben sich bei der Treibarbeit noch als Nebenprodukte: 1. Abstrich, welcher die Schwefelverbindungen des Werkbleies enthält und einen Silbergehalt von 0,8 Proc. beim Reichtreiben und 0,03 Proc. beim Armtreiben aufweist. 2. Herd mit 50 bis 60 Proc. Pb und 0,01 Proc. Ag. 3. Vorschläge mit 50 Proc. Pb und 0,03 bis 0,10 Proc. Ag. 4. Bleiasche mit 50 Proc. Pb und 0,5 Proc. Ag beim Reichtreiben und 0,03 Proc. Ag beim Armtreiben und 5. Hüttenrauch mit 50 bis 60 Proc. Pb und 0,05 Proc. Ag. — Die Verarbeitung des Abstrichs, welche früher im Reductionsflammofen vorgenommen wurde, geschieht jetzt vortheilhafter im Schachtofen, und

zwar wird derselbe nach dem Verschmelzen des silberreichen Zinkstaubs durch den Ofen gesetzt. Der Herd, die Vorschläge und der Hüttenrauch gelangen, letztere in Kalk eingebunden, zur Rückstände-Schmelzarbeit im Schachtofen, die Bleiasche dagegen zur Sinterarbeit. Der Kohlenverbrauch beträgt etwa 20 Proc. vom vertriebenen Werkblei. Abgetrieben wurden im Etatsjahre 1881/82 an Werkblei 1803 Tonnen und daraus gewonnen: 5044,952 Kilogrm. Blicksilber, 1588 Tonnen Glätte und 213 Tonnen Herd, Abstrich u. s. w. — Zum Feinbrennen gelangten im Etatsjahre 1881/82 überhaupt 5181,552 Kilogrm. Blicksilber, und diese ergaben 5075,955 Kilogrm. Brandsilber mit einem Feingehalte von 997 Tausendtheilen.

Zur Verarbeitung des beim Zinksilberungsprocess gewonnenen Zinkschaums auf Zink und Reichblei wurde im Jahre 1873 auf dem Friedrichshütter Werke eine Zinkhütte angelegt. Das Material für die Zinkhütte besteht jetzt allein aus dem von den Schachtofenarbeiten gewonnenen grünen Ofenbruch und Hüttenrauch, zum geringen Theile auch noch aus dem in der Rauchleitung der Entsilberungsanstalt gewonnenen Hüttenrauch. Zur Verarbeitung dieses Materials genügt die eine Hälfte des Zinkblei-Doppelofens mit 24 Muffeln. Dieselben werden zuerst voll beschickt und nach Verlauf von 24 Stunden ein Theil Beschickung nachgesetzt, und zwar wechselt dies täglich in der Weise, dass die eine Hälfte der Muffeln eine frische Beschickung, die andere einen Beschickungszusatz erhält, so dass die Rückstände immer erst nach einer Betriebszeit von 48 Stunden aus der Muffel ausgehackt werden, während das Abstechen des Zinks bei sämmtlichen Muffeln alle 24 Stunden erfolgt. Die Möllerung der Beschickung, d. i. des Hüttenrauchs mit dem gepochten und gesiebten grünen Ofenbruch, geschieht unter Zusatz von Cindern in einem Holzkasten. Es beträgt die tägliche Beschickung für 12 Muffeln: 375 bis 550 Kilogrm. Hüttenrauch, 75 bis 175 Kilogrm. Ofenbruch, 150 bis 225 Kilogrm. Cinder, und der tägliche Nachsatz für die übrigen 12 Muffeln: 175 bis 260 Kilogrm. Hüttenrauch, 25 bis 75 Kilogrm. Ofenbruch, 60 bis 100 Kilogrm. Cinder. Gleichzeitig wird der von dem abgestochenen Zink abgezogene Schmelz sofort wieder in die Beschickung zurückgegeben, die in den Ballons gewonnene „Poussière" dagegen wird gesammelt und für sich, mit Wasser angefeuchtet und mit Cindern vermengt, in die weniger heissen Randmuffeln eingesetzt und eine Lage Hüttenrauch als Decke gegeben. Zuweilen werden in Ermangelung von Ofenbruch die Muffeln allein mit Hüttenrauch beschickt, und zwar erhalten dieselben alsdann einen Einsatz von 600 Kilogrm. Hüttenrauch mit 200 Kilogrm. Cindern, sowie einen Nachsatz von 350 Kilogrm. Hüttenrauch mit 100 Kilogrm. Cindern. Das bei dieser wechselnden Beschickung, deren Zinkgehalt ebenfalls sehr schwankt, ermittelte Ausbringen beträgt nach dem jährlichen Durchschnitt 29,74 Proc. Zink, bei einem Kohlenverbrauche von 6,30 Kilogrm. Kohle auf 1 Kilogrm. Zink. Die aus den Muffeln ausgehackten Rückstände (mit einem Gehalt von etwa 38 Proc. Pb und

8 Proc. Zn), sowie der Muffelboden (mit etwa 8 Proc. Pb und 3 Proc. Zn) gehen behufs weiterer Verarbeitung zur Schachtofenschmelzarbeit. Zur Verarbeitung in der Zinkhütte gelangten im Etatsjahre 1881/82: grüner (zinkischer) Ofenbruch 51 Tonnen und zinkischer Hüttenrauch 218 Tonnen. Dieselben lieferten 80 Tonnen Rohzink.

Der bezahlte Blei- und Silbergehalt stellt sich nach dem letzten Jahresdurchschnitt auf 69,38 Kilogrm. Blei und 30,28 Grm. Silber für 100 Kilogrm. Erz, dagegen das Ausbringen auf 58,86 Kilogrm. Blei und 33,704 Grm. Silber. Dies ergibt einen Gesammt-Bleiverlust von 10,52 Kilogrm., dagegen ein Silberplus von 3,424 Grm. für 100 Kilogrm. Erz. Hierbei ist jedoch das in den Condensationskanälen im Hüttenrauch wieder gewonnene Blei nicht berücksichtigt, und würde bei Hinzurechnung desselben der Bleiverlust sich auf nur etwa 8 Kilogrm. stellen.

Bei der Zinkentsilberung geht nach G. T. Dougherty[1]) in dem durch Dampf erhitzten geschmolzenen Blei fast alles Silber nach oben und concentrirt sich im oberen Theile des Bleies; nach dem Abheben desselben bleibt daher ein sehr reines Blei im Kessel zurück.

Nach einem Reiseberichte aus Spanien[2]) sind die wichtigsten Bezirke für die Gewinnung von silberhaltigem Blei diejenigen von Carthagena und der Sierra Almagrera. In beiden werden silberhaltige Bleierze gewonnen, welche gemeinschaftlich mit Bleierzen von Mazaron, vom Cabo de Gata und von Linares auf Werkblei verschmolzen werden. Im Distrikte von Carthagena befinden sich über hundert kleine Hüttenwerke in der Umgebung von Union und Alumbre. Die Erze werden auf den besseren Hüttenwerken in Freiberger Fortschaufelungsöfen geröstet und dann unter Zuschlag von Brauneisenstein, welcher in der Sierra von Carthagena vorkommt, in 3-förmigen Oefen, Aermelöfen genannt, auf Werkblei verschmolzen. Als Zuschlag verwendet man auf manchen Werken gerösteten Stein. Anderenfalls wird der bei der Schmelzarbeit gefallene Stein nicht weiter verarbeitet. Auf den meisten Hüttenwerken wird die Gebläseluft durch mit Dampfkraft betriebene Gebläse geliefert. Auf manchen Hüttenwerken werden die Erze roh verschmolzen. In diesem Falle erhält man grosse Mengen Bleistein, welcher, soweit er nicht geröstet und beim Erzschmelzen zugefügt wird, abgeworfen wird. Das Carthagena-Blei enthält 900 bis 1200 Grm. Silber in 1 Tonne. Die gegenwärtige Monatsproduktion beträgt 2000 bis 2500 Tonnen. Der grösste Theil dieses Werkbleies wird in England, ein anderer Theil auf der Hütte von Figueroa zu Carthagena durch Zink entsilbert. Ein dritter Theil des Werkbleies wird nach Marseille verkauft. — Die Erze der Sierra Almagrera bilden ein dichtes Gemenge von Blende, Schwefelkies, Bleiglanz und eigent-

1) Engineering Mining Journ. 36 S. 274.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 687.

lichen Silbererzen (gediegen Silber, Antimonsilber, Chlorsilber). Der durchschnittliche Silbergehalt dieser Erze beträgt 0,16 Proc., der Bleigehalt 20 bis 22 Proc. Diese Erze werden mit Bleiglanz von Mazaron, vom Cabo de Gata und von Linares gattirt und meist nach vorgängiger Röstung in Haufen oder in Freiberger Flammöfen unter Zuschlag von Brauneisenstein in Schachtöfen verschmolzen. Die Schachtöfen sind die nämlichen wie in der Sierra von Carthagena, nur auf den Hütten zu Aguilas und La Garrucha befinden sich Pilzöfen. Die monatliche Produktion der sämmtlichen Hüttenwerke an Werkblei beträgt etwa 2000 Tonnen. Ein gewöhnlicher Schachtofen (Aermelofen) producirt täglich 1,5 bis 2 Tonnen Blei, ein Pilzofen 7 Tonnen. In den Herrerias von Cuevas am Fusse der Sierra Almagrera wird ein aus der Zersetzung von silberhaltigem Schwefelkiese hervorgegangener silberhaltiger Brauneisenstein, welcher bis 0,75 Proc. Silber enthält, gewonnen. Dieser Brauneisenstein wird unter Zuschlag von Schwefelkies in Schachtöfen auf Stein verschmolzen, welcher das Silber des Brauneisensteines in sich aufnimmt. Dieser Stein wird in Haufen oder Stadeln geröstet und dann beim Verschmelzen der rohen oder gerösteten Silbererze zugeschlagen. — Das Werkblei wird zum Theil nach England, zum Theil nach Frankreich ausgeführt und in diesen Ländern entsilbert. Ein dritter Theil des Werkbleies wird auf der Entsilberungsanstalt zu La Garrucha am Fusse der Sierra Almagrera entsilbert durch Zink und die erhaltene Blei-Zink-Silber-Legirung nach der Flach'schen Methode verarbeitet. Weitere kleinere Entsilberunganstalten waren zu Villaricos und zu Escombrera im Betriebe. Zu Villaricos hat man Versuche mit dem Rosswag'schen Entsilberungsverfahren gemacht, dieselben aber wieder aufgegeben. Zu Escombrera stand der Pattinsonprocess in Anwendung, ist aber gleichfalls wieder aufgegeben worden. — Die Bleierze von Linares, des wichtigsten Bleierzdistrikts von Spanien (im Jahre 1882 entfielen von der spanischen Bleiproduktion im Betrage von 123 000 Tonnen auf das aus Linareserzen hergestellte Blei 80 000 Tonnen) sind nicht reich an Silber. Der Silbergehalt soll 18 Grm. auf 100 Kilogrm. Erz betragen. Diese Erze werden zum grössten Theil ausgeführt. Bei Linares befinden sich 2 Hüttenwerke, auf welchen auch eine Entsilberung des Werkbleies stattfindet. Das eine dieser Hüttenwerke (La Fortuna) wendet den Pattinsonprocess bei der Entsilberung an, während das andere (La Cruz) nach der Rozanmethode (Pattinsoniren mit Wasserdampf) entsilbert.

Du Chatenet[1]) beschreibt den gegenwärtigen Zustand des Berg- und Hüttenwesens auf dem Cerro de Pasco. C. Rammelsberg bemerkt dazu bezieh. des angeschlossenen Aufsatzes von Raimondi (vgl. J. 1881. 89), die beiden Formeln $2\,CuCl_2 + Ag_2S = 2\,AgCl + Cu_2Cl_2 + S$ und $Cu_2Cl_2 + Ag_2S = 2\,Ag + CuS + CuCl_2$ seien unrichtig; Ag und $CuCl_2$ können nicht neben einander

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1884 S. 111.

bestehen (vgl. J. 1881. 83). Indem Raimondi die Theorie des Patioprocesses bei Anwendung von Magistral bespricht und auf die Bildung von Kupferchlorür aus dem Chlorid und Quecksilber Gewicht legt, zieht er die seltsame Folgerung, dass Kupferchlorür und Chlorsilber, obgleich sie keine Wirkung auf einander ausüben, bei Gegenwart von Quecksilber sich doch zersetzen, so dass Silberamalgam entstehe. Rammelsberg hat daher das aus einer bestimmten Menge salpetersauren Silbers gefällte Chlorsilber mit einem Ueberschuss von Kupferchlorür in Chlornatrium gelöst und mit Quecksilber längere Zeit bis zum Sieden erhitzt. Das Quecksilber hatte nur 8 Proc. des Silbers aufgenommen. Mithin kann dieser Vorgang für die Theorie der Amalgamation kaum einen Werth haben, wie denn überhaupt die Wirkung von Kupferchlorür im Patioprocess bei Weitem überschätzt wird, was jeder zugeben wird, der da weiss, wie schnell dieses Chlorür an der Luft zu basischem Kupferchlorid wird. Ein Blick auf die Methoden der Amalgamation, welche die grossen Silbermengen liefern, lehrt, dass ihrer im Wesentlichen zwei verschiedene sind: Die eine behandelt Erz mit Wasser (Kochsalz) und Quecksilber bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer. Die andere benutzt Wasser, Kochsalz, Kupferchlorid und Quecksilber. Die erste Methode erscheint im Tinaprocess, der hölzerne Bottiche mit eisernem Boden, im Cazo- oder Calderonprocess, welcher (unter Zusatz von Kochsalz) Holz- oder Steingefässe mit kupfernem Boden, und im Washoeprocess, welcher eiserne Kessel und Läufer anwendet. Die beiden letzten Verfahren nehmen Wärme zu Hülfe. Die zweite Methode findet ihren Ausdruck im Patioprocesse, dessen unterscheidendes Merkmal die Anwendung des Magistrals ist. Bei einer derartigen Unterscheidung würde die Zugutemachung der Erze auf dem Cerro de Pasco principiell mit dem Cazoprocess übereinstimmen, weil, obgleich die Arbeiten im Patio erfolgen, von Magistral nur in gewissen Fällen Gebrauch gemacht wird. — Die Wahl der beiden Hauptverfahren ist sicherlich durch die chemische Natur der Erze bedingt. Das erste verlangt, dass wenigstens die Hauptmasse des Silbers gediegen sei, wie dies in den Pacos in Peru, den Metalos calidos in Chile, den Colorados in Mexico der Fall ist, welche oft auch Chlor- und Bromsilber enthalten. Das Silber wird leicht, das Chlorsilber bei Gegenwart von Kupfer oder Eisen aber ebenfalls in Amalgam verwandelt. Die in grösseren Teufen vorhandenen Schwefelverbindungen, Silberglanz, andere Silbererze, silberhaltige Fahlerze und Kiese, sollen nach der Ansicht Vieler nur durch den Patioprocess zu Gute gemacht werden können. Es sind die Broncen und Pavonados des Cerro, die Metales frios in Chile und die Negros in Mexico. Obwohl nun Rammelsberg's Versuche lehren, dass Schwefelsilber und Rothgültigerz unter günstigen Bedingungen von Kupferchlorid zersetzt werden, so ist es doch sehr zu bezweifeln, dass der Process im Grossen aus geschwefelten Silbererzen ein vollständiges Silberausbringen gestattet. Wahrscheinlich wird man, wenn der Bergbau nach dem Abbau der oberen, secundären

Bildungen in die Tiefe dringt, an die Stelle der Amalgamation Schmelz- und Extractionsprocesse setzen müssen.

B. Rösing[1]) beschreibt das Silberwerk Innai in Japan.

Die Francke'sche Kufenamalgamation ist nach E. P. Rathbone[2]) und C. F. Ernst[3]) auf den Bergwerken von Huanchaca und Guadalupe in Potosi, Bolivia, durchgeführt. Die 0,5 bis 1 Proc. Silber enthaltenden Erze werden mit 8 Proc. Kochsalz in übereinanderliegenden Doppelherden geröstet. Als Brennmaterial dient, in Ermangelung anderen Heizstoffes, ein Gemenge von Tolo (Gesträuch), Yareta (ein harzreiches Moos) und Torf. Die Operation des Röstens muss sorgfältig überwacht werden, da es für den Erfolg des Francke'-Processes wesentlich ist, dass das Erz nicht ganz todt geröstet werde, weil gewisse Salze, die den Process beeinträchtigen könnten, wie Antimon-, Zink-, Blei- und Arseniksalze, sich hierbei bilden würden. Das geröstete Erz wird daher nur theilweise chlorirt; die vollkommene Chlorirung erfolgt erst während der Amalgamation. Die Chloride werden also erst nach und nach gebildet, wie überhaupt der Gang des Processes hauptsächlich dahin zielt, die vorzeitige Bildung schädlicher Chloride zu verhindern. Alle Erze in Bolivia enthalten genügend Kupfer, damit jene Menge von Kupferchlorid zu Anfang der Röstung gebildet werde, welche das in den Erzen enthaltene Silber der nachfolgenden Amalgamation erschliesst. Das geröstete Erz wird in grosse Trichter gefüllt, welche unmittelbar hinter den Amalgamir-Kufen, „Tinas“, angebracht sind und aus welchen es auf einer schiefgestellten Rinne in die Kufen gelangt. Die Tinas sind fest zusammengefügte hölzerne, mit eisernen Reifen versehene Kufen, 2 bis 3 Meter im Durchmesser und bei 1 Meter Tiefe und können darin 2,5 Tonnen Erz auf einmal verarbeitet werden. Der Boden ist mit Kupferplatten *A* (Fig. 23 S. 204) von 8 Centim. Dicke belegt und ebenso sind an den Wandungen Kupferplatten befestigt, welche an der inneren Fläche mit Rippen versehen sind. Es wird als wesentlich bezeichnet, dass die Bodenplatten eine Reibungsfläche von mindestens 1 Quadratm. darbieten. In die Kufe reicht ein schwerer kupferner Rührer *B*, welcher 45 Umdrehungen in der Minute macht. In Huanchaca hat dieser Rührer 4 vorstehende Arme; in Guadalupe ist er glatt aber unten mit armähnlichen Spateln, wie Fig. 23 u. 24 (S. 204) zeigen, versehen, was entsprechender sein soll. Der Rührer wird mittels eines an der Triebwelle angebrachten Gewindes gehoben oder in die Kufe gesenkt. — Jede Kufe bedarf zum Betriebe 2,5 bis 3 Pferdekraft. Im Boden der Kufe ist ein grosser hölzerner Absperrhahn angebracht, durch welchen zu Ende des Processes das flüssige Amalgam in eine andere seichtere und kleinere Kufe abgelassen wird. Unmittelbar über dieser letzteren befindet sich ein Wasserschlauch, durch welchen auf das einfliessende

1) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1884 S. *126.

2) Iron 24 S. 141; Engineering 38 S. *173; Scientif. Americ. Suppl. 1884 S. *7306.

3) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 511.

Amalgam ein starker Wasserstrahl geleitet wird, um es von aller Unreinigkeit zu waschen. — Die Amalgamir-Kufe wird auf etwa $^1/_5$ ihrer Höhe mit Wasser gefüllt und mit 300 bis 350 Kilogrm. gewöhnlichem Salz beschickt; die Salzmenge richtet sich natürlich nach der Beschaffenheit des Erzes und beträgt nach den gemachten Erfahrungen 68 bis 136 Kilogrm. für die Tonne Erz. In diese Salzlösung wird nun ein

Fig. 23.

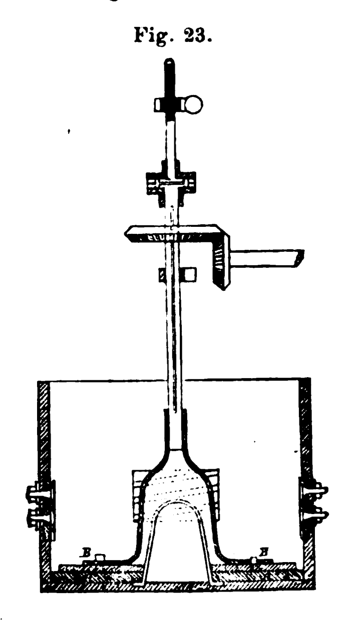
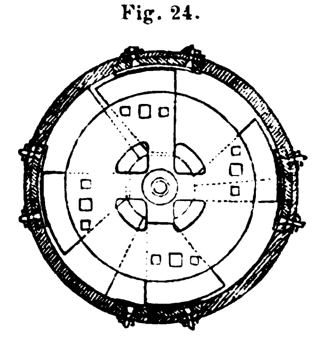


Fig. 24.



Dampfstrahl geleitet und zugleich der Rührer in Drehung gesetzt. Nach einer halben Stunde ist die Flüssigkeit zum Sieden gebracht, in welchem Zustande sie bis zur Beendigung des Processes erhalten werden muss. Sobald der Siedepunkt erreicht ist, wird das geröstete Erzmehl in die Kufe gebracht und nach einer neuerlichen halben Stunde das Quecksilber, zuerst etwa 50 Kilogrm., zugegossen. Weitere Quecksilbermengen werden nach Erforderniss in den verschiedenen Stadien des Processes beigefügt. Das Rühren wird unausgesetzt und je nach dem Charakter und dem Halte der Erze durch 11 bis 12 Stunden fortbetrieben. Bei Erzen von etwa 0,5 Proc. Silber werden bei Beginn der Operation 34 Kilogrm., weitere 34 Kilogrm. in Zwischenräumen um die Mitte des Processes und schliesslich kurz vor dessen Beendigung nochmals 34 Kilogrm. Quecksilber verwendet. Werden sogenannte Pacos, d. i. erdige Silberchloride, von blos etwa 0,05 Proc. Silber behandelt, so genügt es, auf 2,5 Tonnen Erz ungefähr 20 Kilogrm. Quecksilber in den drei erwähnten Stadien des Processes aufzugiessen. — Das Vortheilhafte der Methode besteht also darin, dass durch die Röstung das Erz nur so weit chlorirt werde, um die Bildung hinderlicher Salze hintanzuhalten, und dass die vollständige Chlorirung erst in den Kufen, in welchen Kupferchlorid unter der gemeinsamen Wirkung von Kochsalz, Hitze und Reibung gebildet wird, erfolge. Nach beendigter Amalgamation wird das Silberamalgam durch den hölzernen Bodenhahn aus der grossen Kufe in die darunter befindliche kleinere abgelassen und ge-

waschen, und hierauf in hydraulischen Pressen ausgepresst, in welchen das Silber in Form von Tannenzapfen, und nach diesen auch Piñas genannt, zurückbleibt. In einem Sublimirofen wird dann aus den Piñas das noch vorhandene Quecksilber ausgetrieben, wobei Lamamist als Brennstoff dient, und das Silber schliesslich geschmolzen und in Barren ausgegossen. Der Quecksilberverlust beträgt ungefähr 33 Kilogrm. auf je 100 Kilogrm. gewonnenes Silber.

Nach E. Berthier[1]) findet sich das Silber in Montana, Vereinigte Staaten, als Chlor- und Chlorbromsilber, namentlich aber als Schwefelsilber, begleitet von Eisen- und Kupferkiesen, von Bleiglanz, Bleicarbonat, Blende, Manganoxyd, Mangancarbonat, Arsenik u. dergl. und auch von Gold. Die Gangart bildet Quarz. Die Erze werden getheilt in die „free milling ores" d. h. Erze, welche keiner chlorirenden Röstung zur Aufbereitung bedürfen und aus gediegenem Silber, Chlorsilber, auch aus gewissen Silbersulfiden bestehen, gepulvert und amalgamirt werden. Erze, welche zuvor einer Röstung bedürfen (roasting milling ores), nämlich die Sulfüre, werden zerkleinert, mit Chlornatrium geröstet und amalgamirt. — Nach der ersten Methode entstehen durch die begleitenden fremden Metalle, welche mit in das Amalgam eingehen, Verluste an Silber. Zwischen den Erzen gibt es keine bestimmte Scheidungslinie, welche sie der einen oder der andern Aufbereitungsart zuweist. Die nach oben zu gefundenen Erze haben eine mehr oder weniger weit gegangene Zersetzung durch Berührung mit Wasser und Luft erlitten und bilden vornehmlich die „free milling ores". Der erste Weg der Verhüttung ist billiger, wie der zweite und wendet man ihn daher zuweilen für Erze an, welche sich gar nicht dafür eignen. Der Vortheil wird dann durch den Verlust an Silber wieder aufgehoben. — Der Goldgehalt ist sehr schwankend; an der Oberfläche des Erzlagers steigt er bis zu $^1/_3$ und selbst bis zu $^1/_2$ des Silbergehaltes, mit der Tiefe sinkt er bis zu $^1/_4$ bis zu $^1/_5$ des Silbergehaltes.

Nach dem wet crushing Verfahren werden die Erze nach einer Handscheidung mit dem Blake'schen Quetschwalzwerk zerkleinert, dann zwischen einem Stampfwerk unter Wasserzutritt pulverisirt. Man füllt nun die Amalgamationsapparate, „pans" genannt, mit Erz, kaltem Wasser, sowie der entsprechenden Menge Chlornatrium, Schwefelsäure, Eisen- und Kupfersulfat; dann wird Quecksilber entweder unmittelbar oder nach einigen Stunden hinzugefügt. Die Amalgamation währt 3 bis 4 Stunden. Die „pans" werden in einem „settler"-Apparat entleert, wo das mit kaltem Wasser gewaschene Amalgam sich in einem Kessel ansammelt. Man filtrirt, destillirt und affinirt schliesslich das Silber mit Borax. — Die zum zweiten Verfahren erforderlichen rotirenden Röstöfen geben gute Erfolge, bedürfen aber einer Dampfkraft und unterliegen häufigen Ausbesserungen, welche den ganzen Betrieb hemmen. In Butte beginnt man bei Silbererzen Steetefeldt'sche Trocken-

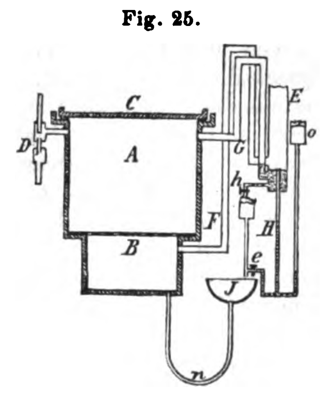
1) Génie civ. 3 S. *527.

öfen zu verwenden. Sie bestehen aus einem rechtwinkligen gemauerten Schacht, in welchem geneigte Blechtafeln angebracht sind. Man wirft das Erz in den Aufgabetrichter und wandert es von da nach unten in dem Maasse als man es auszieht. Vor jeder Tafel angebrachte Oeffnungen im Mauerwerk erlauben diese Bewegung, wenn nöthig, zu beschleunigen. Die Herdflamme steigt in dem Ofen hinauf. — Zum Chlorirungs-Process verwendet man Flammöfen, Steetefeldt'sche Oefen und Oefen mit Drehscheibe. Im Steetefeldt'schen Ofen werden die Sulfate und Chlorüre leicht zersetzt, so dass die Amalgamation erschwert wird; man setzt dann Kupfersulfat bei der Amalgamation in den Pfannen hinzu. Die Chlorirung ist übrigens nur dann eine völlige, wenn das Erz nach 24 bis 26 Stunden auf einem Röstherd, „cooling floor“ genannt, geblieben ist. Das Erz ist dann zu 80 bis 85 Proc. chlorirt, doch geben durch die Analyse erhaltene Zahlen nicht immer Aufschluss hierüber, da häufig bereits Chlorüre im natürlichen Erz vorhanden sind. Zu lange Zeit darf man das Gemisch nicht im Röstofen verweilen lassen, da sich der Verlust an Gold vermehren würde. Indessen wird man schwerlich mehr als 50 Proc. des vorhandenen Goldes gewinnen und sind alle Mittel um diesen Verlust abzuschwächen und die Chlorirung wie die Amalgamation vollständiger zu machen bis jetzt ohne Erfolg gewesen. In manchen Hütten geschieht der Röstprocess bei niedrigerer Temperatur um weniger Gold zu verlieren; auf der Hütte zu Lexington musste man indessen wieder zu der höheren Temperatur zurückgreifen. Der Steetefeldt'sche Ofen wird jetzt im Westen mehr verlassen, weil seine Anlage theuer und sein Gang schwer zu regeln ist. Die Oefen mit Drehscheibe von Howell, Oxland, White u. a. m. werden ihm oft vorgezogen. — Von dem „cooling floor“ gelangen die Staubmassen in die „pans“, um hier gemahlen und amalgamirt zu werden. Die Beschickung beträgt 1133 bis 1360 Kilogrm., nebst der erforderlichen Menge Wasser. Man lässt nun Dampf eintreten und fügt gekörntes Zink, etwa 300 bis 600 Kilogrm. je nach der Zusammensetzung des Erzes hinzu. Dieser Zusatz dient ebenso wie das von der Abnutzung des Stampfwerkes hineingelangte Eisen zum Fällen des Chlorsilbers. Man lässt das Rührwerk 1,5 bis 2 Stunden gehen und fügt dann 90 bis 135 Kilogrm. Quecksilber hinzu. Darauf lässt man noch 6 Stunden in Bewegung. Unter beständiger Drehung und Zufliessenlassen von Wasser, um die Sohle der Pfanne zu reinigen, lässt man dann den Inhalt derselben in den „settler“ fliessen. Es werden so 85 bis 90 Proc. des in dem Erz enthaltenen Silbers amalgamirt. Die „pans“ haben 60 bis 65 Umdrehungen in der Minute und gebrauchen dazu 4 Pferdekräfte. Der „settler“ ist dem „pan“ sehr ähnlich, nur in grösserem Maassstabe ausgeführt. Ausserdem befindet sich rings um den Rand der Sohle eine hohle Rinne, in welcher sich das Amalgam sammelt und in einem ausserhalb des „settler“ befindlichen kleinen Sammelkessel abfliesst. Zugleich mit dem Inhalt der „pans“ beschickt man den „settler“ mit kaltem Wasser und lässt dieses während einer 4stündigen

Drehung des „settler" beständig zufliessen. Der Wasserstrom führt die Sandtheile durch 4 Spundlöcher mit sich ab, während sich die Kügelchen des Amalgams in der Rille sammeln, von wo sie in den Sammelkessel gelangen. Die „settler" haben etwa 15 Umdrehungen in der Minute und gebrauchen 3 Pferdekräfte. — Das filtrirte Amalgam enthält $^1/_6$ bis $^1/_7$ seines Gewichtes Silber und wird aus gusseisernen Retorten destillirt. Der Verlust an Quecksilber beträgt auf jede aufbereitete Tonne Erz 0,453 Kilogrm., oft noch mehr. Das in den Retorten enthaltene Rohsilber muss noch durch Schmelzen mit Borax in Tiegeln oder in Flammöfen gereinigt werden.

Die Destillation des Silberamalgams geschieht nach F. Gutzkow[1]) im Vacuum. Ein gusseiserner Behälter *A* (Fig. 25), etwa 1 Meter hoch, 0,5 Meter breit und so lang, um sämmtliche Retorten aufzunehmen, also etwa 4 Meter für 4 Retorten, wird der Rückwand des Ofens parallel in einiger Entfernung davon aufgestellt. Die Quecksilberdämpfe werden auf gebräuchliche Weise durch eine doppelwandige, wassergekühlte Röhre nach Liebig's Princip niedergeschlagen, so dass Quecksilber und Gase gemeinschaftlich durch das Rohr *E* austreten. Nach bisheriger Weise läuft das erstere einfach in den Sammelbehälter *A* und *E* steht mit der Atmosphäre in Verbindung. Die Verbesserung besteht in der Art, wie das Rohr *E* mit dem Behälter *A* verbunden wird, und in der Construction des Behälters *A*. Letzterer erhält eine Form, wie sie mit

Fig. 25.



Erfolg in einer Goldscheideanstalt in San Francisco für einen neuen Raffinirprocess angewendet wird (vgl. J. 1882. 164). In dem Gussstücke wird in geeigneter Weise eine Unterlage für einen schmiedeeisernen falschen Boden *B* und einen auf Gummistreifen ruhenden gusseisernen Deckel *C* geschaffen und dasselbe durch eine seitliche Oeffnung mit dem Dampfstrahl-Saugapparate *D* verbunden. Der Dampfstrahl steht mit der Atmosphäre in Verbindung, so dass ein Abschliessen des Dampfes sofortige Aufhebung der Luftleere in *A* bewirkt, und mündet schliesslich ausserhalb des Gebäudes entweder in die Luft, oder einen Wasserbehälter. Eine Dampföffnung von 6 Millim. Durchmesser ist genügend, um bei 4 Atm. Dampfdruck eine Luftleere entsprechend einer Quecksilbersäule von 0,45 Meter mit ausreichender Schnelle zu beschaffen. Selbstverständlich ist die Anwendung eines anderen Metalles

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *80.

als Eisen in irgend einem Theile des Apparates ausgeschlossen. Der Behälter *A* ist zur Höhe von 0,30 Meter über dem falschen Boden mit Wasser gefüllt. So lange die Retorte angeheizt wird, steht dieselbe durch die Röhre *G* in Verbindung mit der äusseren Luft. Sobald das erste Quecksilber durch den Hahn *h* läuft, wird letzterer geschlossen. Dampf angedreht und das nachfolgende Quecksilber schliesst *G*. Luft und Dämpfe müssen nun durch *F* unter und durch das Wasser strömen, um den Saugstrahl zu erreichen. Das Wasser braucht selten erneuert zu werden, während der Destillation gar nicht, da es sich wenig erwärmt; denn die grosse Hauptmenge des Quecksilbers erreicht das Rohr *E* bereits condensirt. Wenn der Liebig'sche Kühler richtig construirt wird, lang genug, mit allmählich verringertem Durchmesser, so ist das Wasser überhaupt zu entbehren. Keinenfalls darf das für direkte Wassercondensation verwendete Wasser ins Freie entweichen, ohne vorher Gelegenheit zu haben, aufgenommene Quecksilberkügelchen abzusetzen, weshalb es sich empfiehlt, den Dampfstrahl in solches zu klärendes Wasser ausmünden zu lassen, um durch Hitze eine Vereinigung des Quecksilbers zu bewirken. Für den Fall, dass durch einen Bruch, Verstopfung od. dergl. die Luftleere im Behälter *A* plötzlich zerstört wird, dient die Röhre *G* als Sicherheitsröhre, um zu verhindern, dass das Wasser in die Retorte steigt. Für gewöhnlich steht nämlich das Quecksilber in *G* zu einer Höhe, die den hydraulischen Hindernissen, welche die durch *F* ziehenden Dämpfe in *A* vorfinden, entspricht. Ein höherer Druck in *A* verursacht ein Zurückfallen der Quecksilbersäule in *G* und Einströmen der Luft in *E* durch die geringe Quecksilberhöhe in dem unteren Theile von *E*. Zur Sicherheit führt man die Röhre *F* etwa 1 Meter höher als die Figur andeutet. Unerlässlich ist ferner für den Arbeiter eine freie Beobachtung der condensirenden Quecksilbermenge. Wie das Quecksilber während bestehender Luftleere durch die Röhre *H* in den Brunnen *J* fällt und aus letzterem durch *n* in den Sammelbehälter *A* steigt, wird leicht verständlich sein. Es bilden sich nämlich zwei Barometer: in *H* fliesst das Quecksilber in den langen Schenkel und veranlasst ein Fallen im kurzen Schenkel. Umgekehrt erhöht der Zufluss in den kurzen Schenkel von *n* auch die Höhe der vom Luftdrucke getragenen Säule im langen Schenkel, folglich den Austritt in das Gefäss *A*. Das Verschwinden des Quecksilbers aus dem Brunnen *J* und sein Sinken in der Röhre *n* dient dem Arbeiter zugleich als Luftleeranzeiger, ausserdem der Brunnen selbst, um das Quecksilber, wenn nöthig, zu entfernen. So lange Quecksilber in *J* steht, kann natürlich kein Ausfliessen von Wasser unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke aus dem Behälter *A* stattfinden, nur ein Heben des Quecksilberspiegels entsprechend der Wasserhöhe. Durch Schliessen des Hahnes *e* und Eingiessen von Quecksilber in die Röhre *o*, bis es im Trichter steht, verwandelt man die Röhren *E* und *G* in Barometer und sperrt die betreffende Retorte von dem Saugapparate ab.

Pflücker y Rio[1]) beschreibt ausführlich die Gewinnung von Silber durch Amalgamation in dem Minendistrikte Yauli in Peru.

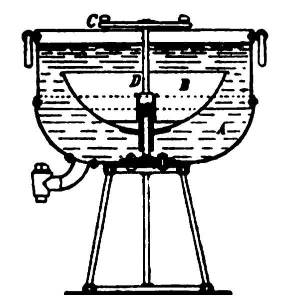
Gold.

Im Uspenskischen Theile des Urals wird neuerdings Gold in Krystallen gefunden, u. A. ein Octaëder von 4 Millim. Kantenlänge[2]).

A. D. Clark[3]) beschreibt einen auf den Goldfeldern anzuwendenden Concentrator für Waschgold. — Der sogenannte Erzconcentrator von J. S. Duncan[4]) für zerkleinerte Erze besteht aus einem grossen runden Teller, welcher sich auf einer hohlen Drehhülse langsam dreht und dabei zu gleicher Zeit oscillirende Bewegungen um dieselbe Axe macht. Durch Vereinigung der drehenden und oscillirenden Bewegung erfährt die auf dem Teller aufgefüllte Masse eine eigenartige ruckweise Schüttelbewegung, welche in der einen Richtung stärker ist als in der anderen, so dass durch die schüttelnden Bewegungen die Masse zu gleicher Zeit auf dem sich ohnehin drehenden Teller selbstständig herumrutscht.

Der Apparat von Bazin[5]) zur Verarbeitung von Goldsand besteht aus einem grösseren, mit Wasser gefüllten Behälter *A* (Fig. 26), in welchem ein halbkugelförmiger Behälter *B* auf der mit Handgriffen *C* versehenen Achse *D* drehbar befestigt ist. Der Goldsand wird in den Behälter *B* gebracht, dann erfolgt rasche Drehung mit der Hand, so dass die erdigen Theile über den Rand des Behälters *B* in das Gefäss *A* getrieben werden, während das Gold in *B* zurückbleibt. Mit diesem Apparate soll man täglich 1,5 Tonnen Goldsand mit einer Ausbeute von 90 Proc. verarbeiten können. — Sehr ähnlich ist der daselbst beschriebene Amalgamator.

Fig. 26.



Der Amalgamator von Walker[6]) ist mit Wärmvorrichtung versehen. — Bennet[7]) construirte einen fahrbaren Amalgamator. — Weitere Mittheilungen über Amalgamation werden von G. F. Becker u. A.

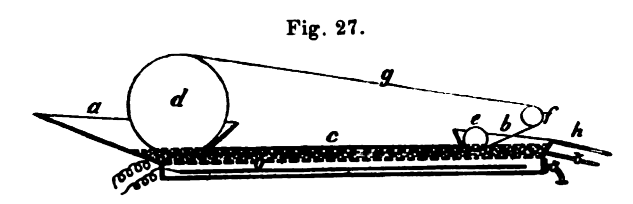
1) Anal. de Construcciones civ. y de Minas del Peru; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 425.
2) Iron 22 S. 161.
3) Engineering Mining Journ. 37 S. *141.
4) Engineering Mining Journ. 38 S. *141 u. 154; Techniker 1884 S. *277.
5) Annal. industr. 1884 S. *494.
6) Engineering Mining Journ. 37 S. *296.
7) Engineering Mining Journ. 38 S. *247.

gemacht [1]). — In Amerika bez. Vereinigten Staaten wurden Amalgamatoren patentirt von H. Earhart (Nr. 299 211), A. H. Bliss (Nr. 297 105), H. Mc. Dougall (Nr. 301 253), E. Pike (Nr. 299 259) und D. W. Birmingham (Nr. 296 116).

Egleston [2]) hat Versuche über die Ursachen der Goldverluste bei der Amalgamation ausgeführt.

Das Amalgamiren von Gold und anderen in Erzen enthaltenen Metallen soll nach B. Ch. Molloy in London (*D. R. P. Nr. 28 452) ähnlich wie bei dem von R. Barker gemachten Vorschlage (J. 1883. 1306) in einem elektrisch erregten Quecksilberbade erfolgen und unterscheidet sich die Ausführung nur durch die Art der Mischung von Erz und Quecksilber. Wie aus der beigegebenen Abbildung (Fig. 27) des Molloy'schen Apparates zu entnehmen ist, befindet sich das die Kathode bildende Quecksilber in dem an beiden Enden mit je einem Rumpfe *a* bezieh. *b* versehenen, oben geschlossenen Kasten *c* über einem aus porösen Platten,

Fig. 27.



Häuten o. dgl. gebildeten Zwischenboden; unter letzterem ist die aus Kohle, Platin o. dgl. bestehende Anode *o* eingelegt und der ganze untere Behälterraum mit verdünnter Schwefelsäure oder Natronlauge als Erregungsflüssigkeit angefüllt. Der in den Rumpf *a* aufgegebene Erzschlamm wird durch das um die Walzen *d*, *e* und *f* gespannte endlose Tuch *g* in dünner Schicht auf dem Wege von *d* nach *e* durch das Quecksilber hindurchgeführt und nach der Austrittseite *b* befördert, wo der amalgamirte Erzschlamm an die Oberfläche steigt und durch einen Kanal *h* abfliesst.

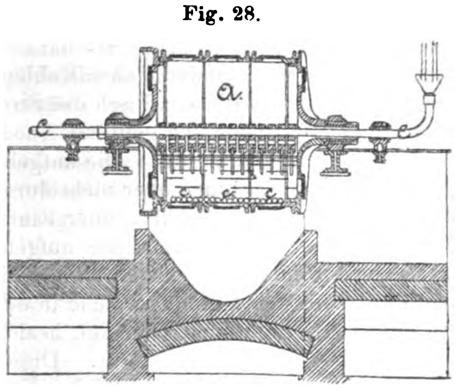
M. Body in Lüttich (*D. R. P. Nr. 24 876 u. 26 136) empfiehlt zur Scheidung von Metallen aus Mineralien mit Hilfe der Elektrolyse und Amalgamation, die gepulverten Erze mit Ferrisalzen allein oder unter Zusatz von Kochsalz zu mischen. Hierbei soll die Eigenschaft der sauren Ferrisalze verwerthet werden, in Gegenwart der Oxyde oder Schwefelverbindungen der Metalle und unter Einwirkung des elektrischen Stromes sich in Ferrosalze zu verwandeln. Diese Umwandlung führt die Auflösung und Fällung der Metalle herbei und können später die Ferrosalze leicht in Ferrisalze zurückverwandelt werden, so dass sie aufs Neue zu demselben Gebrauche verwendbar sind. Mit Kochsalz vermischt, werden die Ferrisalze zu dem genannten Zwecke

1) Engineering Mining Journ. 38 S. 157 und 172; Iron 24 S. 417.
2) Amer. Inst. of Min. Engin. at the Troy Meeting, Oct. 1883.

hauptsächlich bei den Chlorverbindungen des Eisens zum Auslaugen der Chlor- und Arsenmetalle angewendet. Das fein gepulverte Mineral wird in einen Haufen gebracht und zuerst begossen, sodann der Einwirkung der atmosphärischen Luft überlassen und zu wiederholten Malen umgewendet. Das Begiessen kann mit den Säuren erschöpfter Bäder geschehen. — Nach dieser Vorbereitung kann die Auslaugung im Haufen oder im Kasten vorgenommen werden. In beiden Fällen muss die Fläche, auf welcher das Mineral ruht, aus gepresster Kohle oder aus einer Metallplatte bestehen, in welche der negative Pol einer elektrischen Maschine mündet, während der andere Pol mit einem oder mehreren beliebigen Stellen des Erzes verbunden wird [1]).

Der Apparat zur Verarbeitung gewisser Gold und Silber haltiger Erze besteht aus einer gusseisernen Trommel *A* (Fig. 28), welche mit dem negativen Pole einer dynamo-elektrischen Maschine verbunden ist und eine langsame Umdrehung erhält. In dieser Trommel befindet sich eine Anzahl gusseiserner Kugeln *c*. An einer festen, durch die Trommel führenden, aber von derselben isolirten Achse *C*, welche mit dem positiven Pole der Maschine verbunden ist, hängt eine Reihe von Platten aus Koks oder Graphit, die mit ihrer möglichst grossen Oberfläche in eine Lösung von Ferrisalzen tauchen, in welche das Mineral eingebracht wird. Die Achse *C* ist hohl und dient zur Einführung der Flüssigkeit in die Trommel, in welch letztere ausserdem ein Dampfrohr mündet. Ist das Silber reducirt, während die Ferrosalze in Ferriverbindungen übergehen, so bringt man Quecksilber in die Trommel. Das erhaltene Amalgam wird in bekannter Weise gesammelt und verarbeitet. Das Verfahren soll selbst für solche Erze noch vortheilhaft sein, welche nur 0.05 Proc. Silber enthalten.

Fig. 28.



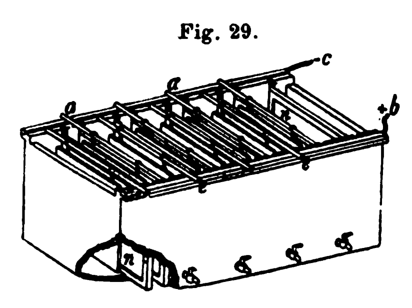
Zur Verarbeitung Gold haltiger Erze u. dgl. beabsichtigt H. R. Cassel in New-York (Amerik. P. Nr. 300 950 u. 300 951), das gepulverte Erz in einer kreisenden Trommel mit einer Salzlösung zu behandeln, in welcher durch einen elektrischen Strom Chlor entwickelt wird. Die durch secundäre Processe gebildeten Säuren können durch Kalk neutralisirt werden.

---

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *33; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *557.

Nach fernerem Vorschlage Cassel's (*D. R. P. Nr. 27 603) soll die Lösung von Metall-Legirungen und die Abscheidung von Arsen, Antimon, Palladium, Tellur, Schwefel, Phosphor u. dgl. durch Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure von 6° B. ausgeführt werden. Diese wird in einen Trog gefüllt, auf dessen Rande zwei dicke, mit den Polen einer Dynamomaschine verbundene Drähte *b* und *c* (Fig. 29) liegen. Dann werden in Form eines schmalen Kastens aus dünnem Holze, welches keine Risse oder Löcher haben darf, oder aus gut gegerbtem Leder hergestellte Dialysatoren *n* eingehängt und ebenfalls mit Säure gefüllt, worauf man dazwischen die Platten des zu verarbeitenden Metalles an mit *b* verbundene Kupferstäbe *e* hängt, an die mit *c* verbundenen Stäbe *a* aber Kohleplatten. — Nach Cassel's Angabe wird nun das Wasser durch den Strom in Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt; der Sauerstoff geht zur Anode und löst die in Schwefelsäure auflösbaren Metalle auf. Die aufgelösten Metalle wollen nun an die Kathode gehen, können aber nicht durch den Dialysator hindurch, welcher, wenn gut ausgeführt, unter Einfluss des elektrischen Stromes auch nicht die geringste Spur der aufgelösten Metalle hindurchlässt. Der Wasserstoff hingegen geht durch den Dialysator an die Kathode und nimmt die positivsten Metalle, welche in der Anode enthalten sind, mit sich, wie z. B. Palladium oder dgl. bezieh. die Metalloide Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Tellur. Diese Stoffe lässt der Wasserstoff in Form eines schwarzbraunen Schlammes im Dialysator zurück und entweicht als Gas frei in die Luft. Dies geht so lange vor sich, bis die Lösung gesättigt oder das Metall aufgelöst ist. Das Gold, welches von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird, wird durch den Sauerstoff in Form eines schwarzen Pulvers hinweg geschleudert und fällt dann auf ein am Boden des Gefässes angebrachtes Filter. Wenn die Lösung genügend gesättigt ist, wird sie abgezogen und kann dann in jeder beliebigen Weise behandelt werden, um die darin enthaltenen Metalle wieder zu gewinnen. (Die Beschreibung der sogenannten Dialysatoren und ihre angebliche Wirkung könnte deutlicher sein.)

Fig. 29.



Nach C. P. Bonnet in Elizabeth (Amer. P. Nr. 298 663) sollen zur Gewinnung von Gold und Silber die gepulverten Erze in Wasser durch eine Rührvorrichtung schwebend erhalten werden und der Flüssigkeitsstrom sich abwärts bewegen, während Quecksilber fein vertheilt eingespritzt und ein elektrischer Strom durch das Gemisch hindurchgeleitet wird. Das gebildete Amalgam sammelt sich am Boden, die ablaufende Flüssigkeit wird zwischen Quecksilber und einer darüber befestigten Kupferplatte hindurchgeführt, während

zwischen beiden Metallflächen ebenfalls ein elektrischer Strom hindurch geht.

F. D. Browning[1]) bespricht die Goldchloration in Providence Mill, Grass Valley, California. — Nach anderen Angaben[2]) verwendet man in den Vereinigten Staaten zur Goldchloration mit Asphalt überzogene hölzerne Bottiche, mit durchlöcherten doppelten Boden, unter welchen auf der einen Seite das Chlor tritt, während auf der anderen durch einen mit Stöpsel versehenen Schlauch beim Laugen die Flüssigkeit abgelassen werden kann. Auf den Boden kommt ein Quarzfilter, darauf wird etwa 15 Centim. hoch Erz gesiebt, dieses mit Zeug überdeckt, dann der hölzerne Deckel aufgesetzt und durch denselben Wasser zur Vertheilung auf das Zeug gelassen, während durch eine andere Oeffnung im Deckel unabsorbirtes Chlor entweicht.

Nach C. P. Williams (Amer. P. 292 605) werden die Gold haltigen Erze mit Kohle und Alkalisulfat erhitzt, dann mit Wasser die löslichen Sulfide ausgelaugt und das Gold gefällt.

Goldführende Pyrite werden nach T. Bowen (Engl. P. 12. April 1883) geröstet, mit Kochsalz erhitzt, nach dem Erkalten mit Chlorkalk gemischt und schliesslich mit Säuren behandelt, damit Chlor frei wird.

Kupferrohstein wird zur Gewinnung von Gold und Silber nach F. Claudet in London (Engl. P. v. 10. Oktob. 1883) gemahlen, geröstet, mit Salzsäure ausgelaugt und die Edelmetalle durch ein lösliches Jodid abgeschieden.

J. C. Booth[3]) macht Bemerkungen über das Hammergarmachen von Gold in Schmelztiegeln.

Quecksilber.

Setzt man nach G. Kroupa[4]) zur maassanalytischen Bestimmung des Quecksilbers zu dem frisch gefällten Quecksilberchlorür Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, so findet eine Zersetzung statt nach der Gleichung $Hg_2Cl_2 + K_2O = Hg_2O + 2KCl$. Im Filtrate wird nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das Chlor mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt und der Ueberschuss derselben mittels der Volhard'schen Methode bestimmt. Man kann aber, da das Rhodanammonium sich mit dem Chlorsilber theilweise zu Rhodansilber und Chlorammonium umsetzt, die in Lösung gebliebene Silbermenge nicht direkt titriren, sondern muss nach dem Vorschlage von C. Drechsler[5]) die Flüssigkeit, in welcher das Chlorsilber suspendirt ist, auf ein

1) Engineering Mining Journ. 38 S. 22.
2) Min. and scient. Press 1884 Nr. 9.
3) Journ. Amer. Chem. Soc. 6 S. 182; Engineering Min. Journ. 38 S. 22.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 670.
5) Zeitschrift für analyt. Chemie 1877 S. 351.

bestimmtes Volum verdünnen, durch ein trockenes Filter giessen und ein gemessenes Volum zur Titrirung benützen. Die auf diese Art gefundene Silbermenge wird von der zur Ausfällung des Chlors im Ueberschusse angewandten in Abzug gebracht und aus der Differenz wird dann der Quecksilbergehalt berechnet.

A. Exeli[1]) bespricht den gegenwärtigen Stand des Quecksilberhüttenwesens in Idria. In den Jahren 1878 und 79 wurde eine neue Schachtofenanlage, bestehend aus 4 in einem Eisenpanzer vereinigten Oefen, nach J. H. Langer (J. 1881. 100) und i. J. 1877 der Bau einer neuen Hütte für 20 gepanzerte Fortschauflungsöfen nach Cermak beschlossen, von welchem Baue das Gebäude und 4 Doppelöfen oder 8 Oefen bereits fertig sind und in Betrieb stehen. Diese neuen Oefen sind theils für Braunkohlen-, theils für Holzfeuerung eingerichtet, haben neuartige Schenkelröhren-Condensationen und theilweise Sohlenheizung. — Bereits i. J. 1872 wurde ein von Patera construirter Ofen in Idria versucht. Schliesslich wurde noch ein etwas abgeänderter Patera'scher Ofen i. J. 1883 in Idria erbaut und ebenfalls unter der Leitung Patera's Versuche ausgeführt, welche ein Ausbringen an Quecksilber von 90,78 Proc. ergaben. Da jedoch die Gestehungskosten sehr hoch sind, sich bei laufendem Betriebe auf rund fl. 2,60 für 100 Kilogrm. Erz stellen dürften und der Betrieb dieses Ofens auf die Arbeiter schädlich einwirkt, musste dieser Ofen für die Einführung in Idria als nicht entsprechend befunden werden. — Im J. 1884 ausgeführte Versuche mit der Extraction des Zinnobers aus den Erzen nach einer neuen Methode von A. Winkler in Freiberg haben zu keinen befriedigenden Resultaten geführt. — Während bei der früheren Quecksilberprobe in gusseisernen Retorten mit Kalkzuschlag Rückstände schon als haltlos angegeben wurden, welche noch bedeutende und ausbringbare Mengen Quecksilber enthielten, ist es in Folge der Einführung der Eschka'schen Probe (J. 1881. 104; 1882. 168) möglich geworden, gegenwärtig thatsächlich fast ganz haltlose Rückstände abzusetzen. — Gegenwärtig sind bei der Hütte in Idria nachstehende Oefen in Betrieb: 12 horizontale Flammöfen, zum grösseren Theile Alberti-Oefen, hiervon einige mit Sohlenheizung eingerichtet, — 1 älterer gepanzerter Fortschauflungsofen, 8 neue gepanzerte Fortschauflungsöfen, 3 ältere gepanzerte Schachtöfen und 4 neue gepanzerte Schachtöfen. Als Heizmaterial dient theils Holz, theils Braunkohle, welch' letztere auch mit Vortheil beim Gichten der Schachtöfen Verwendung findet, und schliesslich auch bei einigen Schachtöfen Holzkohlen. Im J. 1883 wurden bei der Hütte verarbeitet: 49384,1 Tonnen Erz mit durchschnittlich 0,95 Proc. Quecksilberinhalt, ausserdem an selbsterzeugten Hüttenzeugen (Stupp) 1044,2 Tonnen mit durchschnittlich 10,12 Proc. Quecksilber und Schutt aus alten Ofenfundamenten (Leopoldischutt) 2968,3

1) Vereinsmitth. Beilage z. Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 69.

Tonnen mit 0,51 Proc. Quecksilber. Erzeugt wurden: metallisches Quecksilber 453 752 Kilogrm., Stupp 981,5 Tonnen mit 105 320 Kilogrm., somit Gesammterzeugung 559 072 Kilogrm. Hiernach berechnet sich das durchschnittliche Ausbringen an Quecksilber auf 94,22 Proc. Ohne Rücksicht auf die Verarbeitung von Leopoldischutt und des hieraus gewonnenen Quecksilbers war das Ausbringen 94,06 Proc., der Metallabgang bei der Verhüttung somit rund 6 Proc. — Die Betriebsergebnisse bei den einzelnen Oefen waren nachstehende:

Oefen	Bei einer Verarbeitung von Tonnen	Quecksilbergehalt Proc.	war der Metallverlust Proc.
Alte gepanzerte Schachtöfen . . .	4205,2 Stufen	0,41	8,97
Neue gepanzerte Schachtöfen . . .	16673,5 „	0,43	9,12
Horizontale Flammöfen	15347,0 Gries	0,75	7,96
„ „	423,4 Stupp	1,11	
Neue gepanzerte Fortschauflungsöfen	10828,1 Gries	0,88	4,65
„ „ „	2327,6 Erz	7,36	4,96
Alter gepanzerter Fortschauflungsofen	620,8 Stupp	16,27	3,61

Die Gestehungskosten ohne Erzkauf, jedoch mit Inbegriff von Regie, Antheil der Werkskosten, Mobilien- und Realitätenwerth-Abschreibungen, beliefen sich für 100 Kilogrm. Erzaufarbeitung durchschnittlich auf 26,2 kr.

Ueber die Quecksilbererzeugung in Almaden macht R. Oriol[1]) folgende Angaben:

	Durchschnittsgehalt der Erze in Proc.	Verarb. Erze Tonnen	Gewonnen Quecksilber Tonnen	Kosten in Francs: für 1 Tonne Quecksilber	Kosten in Francs: für 1 Flasche von 34,5 Kilogrm.
1872/73	7,18	16 094	1155	1222,2	42,17
1873/74	5,96	16 380	976	1515,4	52,29
1874/75	6,72	18 816	1264	1323,4	45,67
1875/76	7,34	17 077	1255	1311,3	45,25
1876/77	7,20	18 000	1325	1208,3	41,69
1877/78	9,12	15 410	1406	1140,8	39,36
1878/79	8,46	17 085	1446	1155,1	39,85
1879/80	9,19	16 943	1557	967,0	33,37
1880/81	10,30	15 274	1573	797,4	27,51
1881/82	10,44	15 284	1592	866,3	29,90
1882/83	10,24	15 704	1608	1030,0	35,34

Die Gesammtkosten des Bergbau- und Hüttenbetriebes setzen sich aus folgenden Posten zusammen:

1) Revista Minera y Metallurgica; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 411.

	für 1 Tonne Quecksilber	für die Flasche von 34,5 Kilogrm.
Direktion	104,2 Frcs.	3,60 Frcs.
Amtsbedarf	3,8	0,13
Bergbau	556,7	18,40
Destillation und Emballage . .	277,9	9,59
Reparaturen	17,1	0,59
Verschiedene Auslagen . . .	33,9	1,17
Spital- und Kirchen-Abgaben .	21,6	0,74
Maulthiererhaltung	10,7	0,37
Unvorhergesehene Auslagen .	4,4	0,15
	1030,0	35,34 [1])

Da die Flasche spanischen Quecksilbers heute mit £ 5. 7. 6. d., d. i. 136,53 Francs, in London verkauft wird, so erübrigt nach den hier gemachten Angaben selbst bei diesem so niedrigen Preise ein ganz ansehnlicher Betrag für Transport, Lagerung und Gewinn.

G. Moreau [2]) bespricht die Quecksilbergewinnung in Almaden (vgl. J. 1880. 204). Die Zusammensetzung der Erze schwankt bedeutend, wie nachfolgende Analysen zeigen:

	I	II	III
Zinnober	29,1	10,2	1,2
Schwefeleisen	2,2	1,9	2,1
Bitumen	0,6	1,2	3,4
Quarz und wenig Thon .	67,5	86,5	92,0
	99,4	99,8	98,7
Quecksilber	25,0	8,6	1,03

Ein Doppelofen mit Aludelen kostet im Mittel 16 000 Fr., während ein Idrianer Ofen auf 210 000 Fr. zu stehen kommt. Letzterer vermag in gleicher Zeit das 1,5fache wie der erste zu leisten. Folgende Unkostentabelle bezieht sich auf eine Dauer von 60 Monaten.

	Idrianer Ofen	Aludelofen
Ladung und Entladung . . .	1914,10 Frcs.	8245,50 Frcs.
Kosten für das Brennen . .	205,20	2158,45
Brennstoffe	1942,25	20988,46
Bearbeitung des tauben Gesteins	31,45	466,45
Werkzeuge	25,25	90,85
Verarbeitung des Stubbs . .	458,55	3490,80
Anfertigung der Vaciscos . .	277,60	922,85
Instandhaltung der Aludelen .	—	4250,00
Verzinsung des Kapitals . .	10000,00	6500,00
Zusammen	14885,40 Frcs.	47116,30 Frcs.
Gewonnenes Quecksilber . .	120 000 Kilogrm.	843 000 Kilogrm.
Kosten für 1 Kilogrm. Quecksilber	0,121 Frcs.	0,056 Frcs.

Die Aludelöfen sind auch ihrer leichteren Construction und rascheren Abkühlung wegen den Idrianer-Oefen vorzuziehen.

---

1) Diese Rechnung stimmt nicht ganz.
2) Génie civ. 5 S. *380.

Ueber die Quecksilbererze in Toscana und über den darauf betriebenen Bergbau in alter und neuer Zeit macht Th. Haupt[1]) sehr ausführliche Angaben (vgl. J. 1882. 232).

J. B. Randol[2]) gibt Nachrichten über die Quecksilberproduktion Californiens (vgl. J. 1883. 195). Folgende Tabelle zeigt die jährliche Produktion und den Preis von 1 Pfund (453,6 Grm.):

	Produktion Flaschen	Preis		Produktion Flaschen	Preis
1850	7723	1,50 Doll.	1867	47000	0,60 Doll.
1851	27779	1,00	1868	47728	0,60
1852	20000	0,80	1869	33811	0,60
1853	22284	0,72	1870	30077	0,90
1854	30004	0,72	1871	31686	0,90
1855	33000	0,72	1872	31621	0,87
1856	30000	0,67	1873	27642	1,20
1857	28204	0,70	1874	27756	1,55
1858	31000	0,65	1875	50250	1,55
1859	13000	1,00	1876	75074	0,70
1860	10000	0,75	1877	79396	0,57
1861	35000	0,65	1878	63880	0,47
1862	42000	0,50	1879	73684	0,45
1863	40531	0,60	1880	59926	0,45
1864	47489	0,60	1881	60851	0,41
1865	53000	0,60	1882	52732	0,38
1866	46550	0,75	1883	46725	0,37
			Gesammt	1357403	

Daran waren betheiligt

New Almaden mit	793859	Flaschen zu 34,695 Kilogrm.
New Idria . . .	125524	
Redington . . .	95962	
Sulphur Bank . .	73503	
Guadalupe . . .	54696	
Great Western .	48051	
Napa Consolidated	32156	
Pope Valley . .	18097	
Great Eastern .	10262	

Während in diesen 34 Jahren somit Californien 1357403 Flaschen zu je 34,695 Kilogrm. Quecksilber producirte, lieferte Idria 272834 und Spanien 1044139 Flaschen mit 34,507 Kilogrm. Der Preis für Quecksilber war am höchsten 1874, am niedrigsten 1883; in Folge dessen waren von den aufgeführten 27 Hütten im März 1884 nicht weniger als 22 ausser Betrieb, so dass sich die Preise wohl wieder heben werden.

C. Michaelis[3]) bespricht die Reinigung des Quecksilbers. Die Amalgame von Magnesium, Kalium und Natrium oxydiren sich an der Luft so stark, dass man fast jede Spur derselben mit blossem Auge im Quecksilber erkennen kann. Die Magnesiumamalgame erscheinen an der Oberfläche grau und schmutzig und die Kalium- und

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 423 bis 481.
2) Engineering Mining Journ. 37 S. 67 und 444.
3) Chem. Centralbl. 1884 S. 484.

Natriumamalgame sind durch ihr eigenthümlich feuchtes Ansehen zu erkennen. Bei längerem starken Schütteln des Quecksilbers mit concentrirter oder schwach verdünnter Schwefelsäure lässt sich jede Spur dieser Metalle entfernen. Kalium und Natrium werden oft schon bei genügendem Zutritte der atmosphärischen Luft fast völlig abgeschieden. Zink, Blei, Cadmium und Wismuth lassen sich daran erkennen, dass ihre Amalgame leicht an glatten Flächen haften und stark abfärben. Michaelis konnte durch diese Eigenschaft noch 0,00095 Proc. Zink, 0,0012 Proc. Zinn, 0,0018 Proc. Blei, 0,0015 Proc. Cadmium und 0,0027 Proc. Wismuth erkennen. Die Reinigung des Quecksilbers von diesen Metallen gelingt am besten durch das von W. Siemens angegebene Verfahren, nach welchem das Quecksilber einige Zeit unter concentrirter Schwefelsäure, der einige Tropfen concentrirter Salpetersäure zugesetzt sind, gekocht wird. Das so behandelte Quecksilber muss dann aber noch mit schwach verdünnter Salpetersäure übergossen und zeitweilig so heftig geschüttelt werden, dass es sich in lauter kleine Kügelchen auflöst. Die Reinigungsmethode mit Kaliumchromat und Schwefelsäure fand er weniger vortheilhaft. Die mit Gold, Silber und Kupfer gebildeten Amalgame sind durch ihr blosses Aussehen nicht von reinem Quecksilber zu unterscheiden. Eine chemische Abscheidung der Bestandtheile gelingt nur bei den Kupferamalgamen und zwar mittels des Siemens'schen Verfahrens. Ein vorzügliches Mittel, das Quecksilber von seinen Verunreinigungen zu befreien, ist die Destillation im Vacuum bei ruhiger Oberfläche. Sind hierbei in dem Destillirraume noch merkliche Spuren von Luft vorhanden, was bei Anwendung der Quecksilberluftpumpe vermieden wird, so tritt leicht ein Spritzen ein, wodurch Verunreinigungen in das Destillat übergeführt werden.

Zink.

Die Gewinnung von Zinkerzen in Spanien beschreibt G. Prus[1]). Die Zinkerze der Tetuangrube Murcia haben im Mittel folgende Zusammensetzung:

Zink	26,00
Eisen	19,75
Blei	6,20
Kieselsäure	12,50
Schwefel	32,80
Thonerde	2,75

Die einzige Zinkhütte in Spanien liegt bei Arnao, Asturien, und hat 22 belgische Oefen. Sie lieferte 1881 4910 Tonnen Zink. Die meisten spanischen Zinkerze gehen nach Frankreich und Belgien. — Die Förderung an Zinkerzen wird für das Jahr 1881 wie folgt angegeben[2]):

1) Génie civ. 6 S. *1 und *17.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 260.

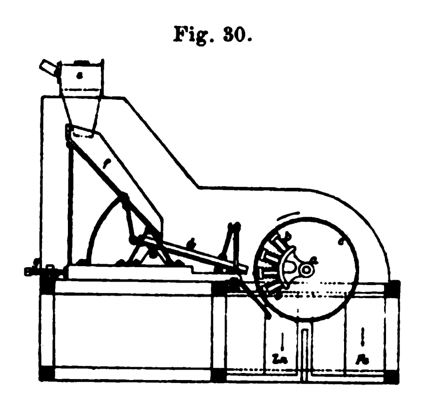
Santander	29 573 Tonnen
Murcia	9 562
Guipúzcoa	1 212
Vizcaya	947
Castellon	500
Almeria	487

Zinkerze der Grube Aurouze (Haute-Loire) hatten nach de Bechevel[1]) folgende Zusammensetzung:

Zink	31,03 Proc.
Blei	4,72
Eisen	2,22
Schwefel	16,22
Gangart (Quarz u. Schwerspath)	41,50
Kupfer, Antimon, Arsen . .	Spuren

Bei dem elektromagnetischen Trennungsapparate für Zinkblende und Spatheisenstein von der Gesellschaft des Silber- und Bleibergwerkes Friedrichssegen bei Oberlahnstein (*D. R. P. Nr. 24 976) befinden sich, wie Fig. 30 zeigt, auf einer festen Achse *a* ebenfalls fest die Elektromagnete *b*. Die gehörig zerkleinerten und calcinirten Erze gelangen durch den Trichter *e* auf die Vertheilungstafel *f* und über das Schüttelwerk *d* zur Messingtrommel *c*. Sobald diese Erze nun in die Nähe der Trommel *c* gelangen, werden die Eisenoxyduloxydtheilchen angezogen und auf dem Umfange der Trommel festgehalten, während die Blende herabfällt. Durch die Drehung der Trommel in der Richtung des Pfeiles gelangen die Eisentheilchen schliesslich aus dem Bereiche des Elektromagnetes und fallen auf der anderen Seite der Trommel herab. Der Apparat ist auch für verschiedene Erzsorten bezüglich der Korngrösse und des Eisengehaltes anwendbar, indem durch eine Schraube *g* das Schüttelwerk *d* der Trommel *c* genähert oder entfernt werden kann und dadurch die Anziehungskraft auf die einzelnen Eisentheilchen verstärkt oder geschwächt wird. Mittels einer 1 Pferdekr. zum Betriebe erforderlichen Gramme'schen Maschine werden 4 solcher Apparate mit Elektricität versorgt. 1 Apparat verarbeitet stündlich 2 Tonnen, also in 12 Stunden 24 Tonnen Roherze von 9 bis 11 Proc. Zinkgehalt und werden daraus von der Gesellschaft etwa 8 Tonnen Zinkblende mit 38 bis 40 Proc. Zinkgehalt

Fig. 30.

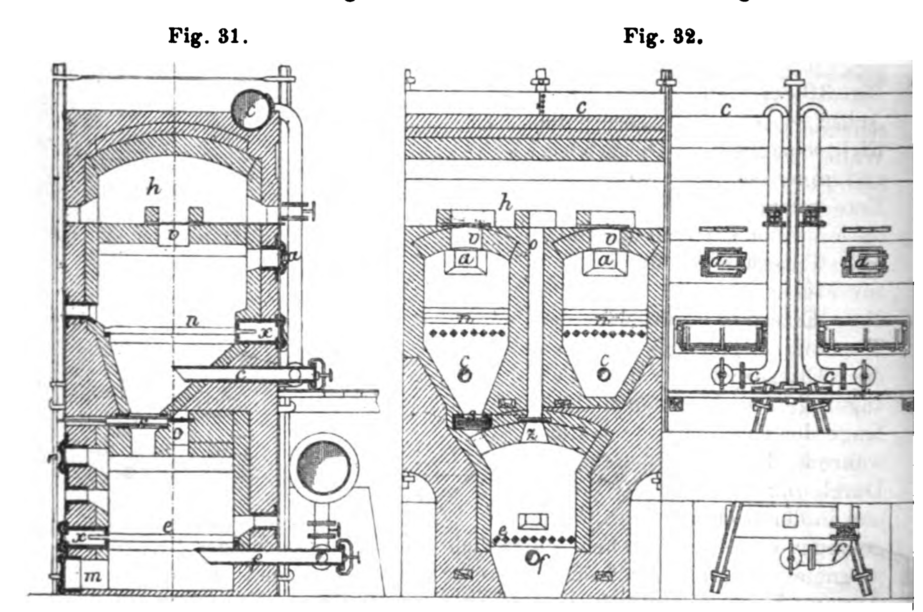


1) Annal. des mines 4 S. 133.

und 16 Tonnen Eisenerze erzielt. Der Apparat hat gegenüber den sonst gebräuchlichen den Vorzug, dass die Magnete mit den zu trennenden Erzen nicht direkt in Berührung kommen, und dass keine Stromunterbrechung stattfindet. — Wie O. Heberle[1]) hervorhebt, bewährt sich der Apparat, welcher in Friedrichssegen seit einiger Zeit im Betriebe ist, durchaus. — C. G. Buchanan[2]) sucht, weniger vortheilhaft, diese Trennung durch kräftige Magnete zu bewirken.

Die Bergwerks- und Hüttengesellschaft G. v. Giesche's Erben in Breslau (D. R. P. Nr. 25 069) bringt zum Rösten von Schwefelmetallen die Blende durch Schüttöffnungen *a* (Fig. 31 und 32) auf die beiden neben einander liegenden Herde *n* der vereinigten Schachtöfen, wo die Blende bei mässiger, durch ein Körting'sches Gebläse bewirkter Zufuhr von Luft vorgeröstet wird. Damit die durch die Röhren *c* eingeblasene kalte Luft nicht einen Gegendruck auf

Fig. 31. Fig. 32.



die Strömung im unteren Ofen ausübt, sind beim Betriebe die beiden Schieber *s* geschlossen. Durch letztere gelangt die in bestimmten Zwischenräumen ausgedrehte, vorgeröstete Blende der Roste *n* auf den gemeinsamen unteren Herd *e*. Derselbe wird nur mit heisser Luft betrieben, welche durch das Rohr *f* unter den Herd eintritt, die in Höhe von 60 bis 70 Centim. aufgeschüttete Blende durchstreicht und dieselbe vollständig todt röstet. Die hierbei entwickelten Röstgase gelangen durch

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *463.
2) Revue industr. 1884 S. *23.

den Kanal *o* in den allen Oefen gemeinsamen Sammelkanal *h*, wo sie sich mit den reicheren, durch die Oeffnungen *v* entweichenden Gasen der oberen Herde zu brauchbaren Kammergasen mischen. Gegen Ende der Todtröstung wird der im Kanale *o* befindliche Schieber *z* geschlossen und die beiden Schieber *s* geöffnet, nachdem vorher die kalte Luft der oberen Herde eingestellt ist. Die armen, jedoch sehr heissen Röstgase durchstreichen nunmehr die Blendeschicht der oberen Herde *n* und während einerseits eine Anreicherung der armen Röstgase erfolgt, wird andererseits die vor dem Herunterlassen auf den Todtröster gelangende vorgeröstete Blende stark in Glut gebracht. Nach dem Herunterlassen werden die Schieber *s* geschlossen und *z* geöffnet; nachdem die oberen Herde wieder neu beschickt, wird dann mit Einblasen kalter Luft unter dieselben begonnen. Zur Verhinderung des Ausblasens der eingeführten Luft sowie der entwickelten Gase sind die Schüttöffnungen *a*, die Vorderrostträger *x* und die Entleerungsöffnung *m* mit luftdichten Thüren verschlossen. Die Oeffnung *r* dient nur zur Vertheilung der frisch heruntergelassenen Blende auf dem Herde *e* (vgl. J. 1883. 199).

W. Brückner[1]) lagert seinen cylindrischen mit Thür *R* versehenen Röstofen *H* (Fig. 33 u. 34) auf die Mauer *L* und die durch Welle *N* in Bewegung gesetzten Rollen *M*. Der aus einem Blechmantel bestehende Cylinder *H* ist mit Ziegeln ausgekleidet und hat eine Reihe

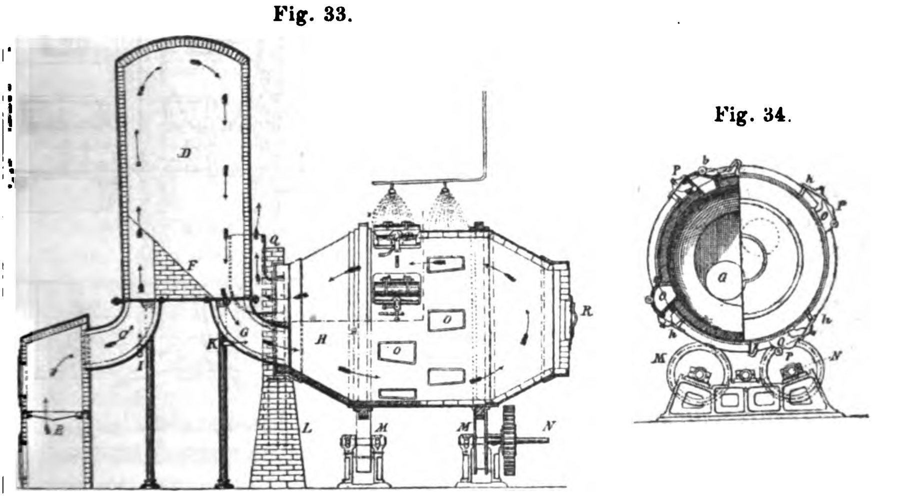


Fig. 33. Fig. 34.

von taschenartigen Oeffnungen *O* mit Thüren *P*, welche durch einen Vorreiber *h* verschlossen oder durch eine Feder *b* offen gehalten werden können. Diese Taschen dienen zur Entladung des Erzes und auch um das Erz dem Luftstrome zugänglicher zu machen, wenn es oben aus denselben herabfällt. Die gepulverten Erze werden durch Rohr *I* einge-

1) Engineering Mining Journ. 37 S. *425.

blasen, fallen in der Kammer D nieder und gleiten auf der schiefen Ebene F und durch den Hals G in den Cylinder, wo sie in Bewegung erhalten werden. Zur besseren Fortschaffung der Erze aus dem Halse G in den Cylinder H wird noch durch Röhre K Luft eingeblasen. Die auf dem Roste B entwickelten Feuergase nehmen den durch die Pfeile bezeichneten Weg und entweichen schliesslich mit den Röstprodukten durch die Röhre Q zu den Flugstaubkammern.

Der Röstofen von J. S. Mc. Dougall (Engl. P. v. 16. Aug. 1883) besteht aus einer Reihe von mit Rührvorrichtungen versehenen Kammern.

Der Schachtofen von L. v. Neuendahl in Breslau (*D. R. P. Nr. 27164) soll zur gleichzeitigen Gewinnung von Zink und Blei aus armen, Blei haltigen Zinkerzen, zinkisch-bleiischen Eisenerzen, zinkischem Ofenbruch der Eisenöfen u. dgl. dienen. Die mit Kohle gemischten Stoffe bringt man in den eisernen Trichter a (Fig. 35 und 36), damit dieselben in den eisernen Behälter b, dann in den Chamottetrichter c und bei allmählichem Sinken der Beschickungssäule in den

Fig. 35.

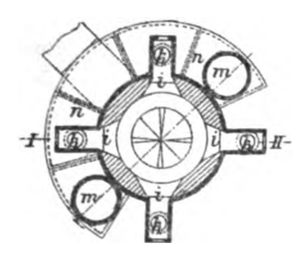
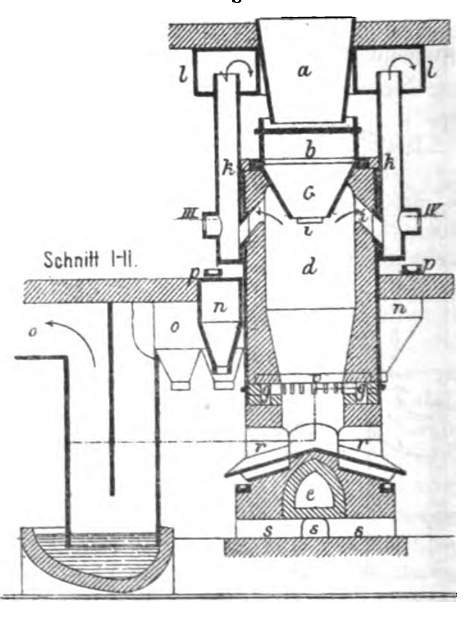


Fig. 36.

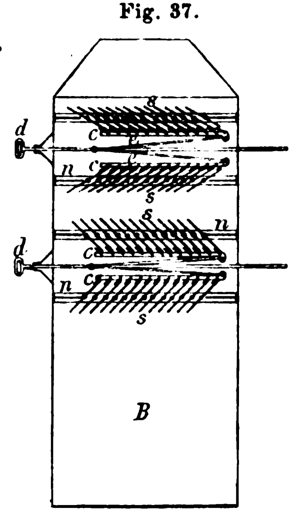


Schachtraum d gelangen. Die erforderlichen Generatorgase treten aus dem Kanale e durch 4 senkrechte Gaszüge f, Ringkanal g und Düsen v in den Ofenschacht, steigen durch die Beschickungssäule auf und entweichen mit den Metalldämpfen durch 4 Gichtabzüge i in die thönernen Vorlagerohre k, von hier in einen ringförmigen Eisenkasten l, gehen durch 2 Blechrohre m abwärts, schliesslich durch Sammelkasten n und Condensationsrohr o in den Schornstein. Das in den Vorlagen k abgesetzte Zink wird in untergestellte Kästen p abgestochen. Die entzinkte Beschickung gelangt aus dem Ofenschachte d in den mit 4 Arbeitsöffnungen r versehenen Aussiehraum. Diese Arbeitsöffnungen sind mit

thunlichst gut schliessenden Eisenthüren versehen, welche, für gewöhnlich geschlossen gehalten, nur während des Räumens bezieh. um eine sich als nöthig herausstellende Luftzuführung zu bewirken, geöffnet werden sollen. Durch diese Einrichtung, in Verbindung mit der unterhalb der Gaseinströmungsdüsen *v* befindlichen glühenden Beschickungssäule, soll das Zuströmen überschüssiger, auf die in dem oberen Schachtraume sich entwickelnden Zinkdämpfe oxydirend einwirkender atmosphärischer Luft verhindert werden, wogegen die zur Verbrennung der Gase erforderliche angeblich in genügender Menge und in vorgewärmtem Zustande denselben zugeführt und beliebig dadurch geregelt werden kann, dass das Ausziehen öfter oder seltener, als auch derart geschieht, dass grössere oder geringere Mengen von glühender Beschickung die Ausräumeöffnungen *r* füllen. Doch wird angegeben, dass erforderlichen Falles in der Nähe der Düsen *v* noch Luft eingeführt werden könne. Das in der Beschickung vorhandene Blei und etwa darin zurückgebliebene bleiische Zinkreste saigern durch die glühende, im Ausziehraume befindliche Rückständesäule auf die aus Thonplatten und darunter befindlicher Thonrinne auf der geneigten Sohle der Ausziehraumöffnungen *r* gebildeten Saigerherde, von denen diese Metalle bezieh. Metalllegirungen mittels Thonrinnen in untergestellte Kästen oder Schalen abfliessen. Theils um die Erdfeuchtigkeit abzuhalten, theils um etwa in das Sohlgemäuer sich verschlagendes Blei aufzufangen, ist im Ofenboden der Kreuzzug *s* ausgespart.

Bei der von L. Kleemann in Myslowitz (*D. R. P. Nr. 26 789) angegebenen Abfangvorrichtung für Zinköfen werden die von den Vorlagen entweichenden Destillationsprodukte zunächst von Kanälen aufgenommen, aus denen Züge entweder in auf den Mittelpfeiler des Ofens oder auf die Seitenpfeiler gestellte Kammern *B* (Fig. 37) führen, deren oberen Theil Reihen klappenartig parallel und drehbar angeordneter Tafeln *s* als Auswege für die Gase und gleichzeitige Vorrichtung zum Abfangen der mitgeführten Metalloxyde einnehmen. In Seitentheilen auf Zapfen ruhend liegen diese Klappen *s* mit Griffen in Leitschienen *c* und diese sind von je zwei Reihen einander zugewendet, um zu ihrer Bewegung nur einer Zugstange *d* zu bedürfen, an welche dieselben durch Arme *e* angelenkt sind. Damit die Tafeln jederzeit sofort nach Bedarf geschlossen oder geöffnet werden können, liegen die Enden von *d* zum Erfassen weit genug aus *B* heraus und decken die zum Vorwärts- und Rückwärtsdrehen zwischen den Enden jeder Klappenreihe und den Wänden von *B* erfor-

Fig. 37.



derlichen Abstände festliegenden und der Bewegung nicht hinderlichen Platten *n* (vgl. J. 1883. 199)[1].

Kosmann[2]) beschreibt die Flugstaubprodukte der oberschlesischen Hüttenprocesse und deren technische Verwerthung. — Die Verschmelzung der gröberen und daher sehr reinen Bleierze geschieht auf Friedrichshütte mittels Röstreductionsarbeit in Flammöfen, an deren Fuchs sich die Flugstaubkanäle anschliessen; in dieselben Kanäle münden auch die Abzugskanäle der Röst- und Sinteröfen. Da die Schmelzarbeit im Flammofen darauf gerichtet ist, metallisches Blei aus der Umsetzung von Bleisulfat mit Bleisulfuret zu erzeugen, so geht im Anfang des Processes eine starke Bildung des ersteren vor sich, welche zu einer Verflüchtigung desselben veranlassen. In den Röst- und Sinteröfen werden die Bleischlieche, deren Zinkgehalt bis zu 10 Proc. geht, abgeröstet bis zu einer Temperatur, in welcher sie schlackenartig oder steinartig zusammenschmelzen. Der Röstprocess selber ist einfach, und bestehen die abgehenden Röstprodukte ausser den gasförmigen Bestandtheilen vorwiegend wieder in Verbindungen des Bleies mit den Säuren des Schwefels, welche schliesslich nur Bleisulfat liefern. Es kann daher nicht auffällig erscheinen, dass der Flugstaub in den Sammelkanälen fast ausschliesslich aus Bleisulfat besteht, wie nachfolgende Analyse zeigt:

		davon in Wasser löslich
PbO	= 62,80	—
ZnO	= 3,20	1,23
SO_3	= 25,80	2,12
Ag	= 0,08	—
F_2O_3	= 4,44	0,61
CaO	= 1,96	0,28
Feuchtigkeit	= 1,50	—
	99,78	4,24

Der Schwefelsäuregehalt genügt, um mit sämmtlichen Basen Sulfate zu bilden, ebenso wie im wässerigen Auszuge nur Sulfate vorhanden sind; das Eisensulfat des letzteren zersetzt sich sehr rasch unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat, wodurch die gelbe Färbung des Flugstaubes entsteht. Lässt man den mit Wasser angerührten Flugstaub langsam trocknen, so bildet er eine feste, ziemlich schwer zu zerdrückende Masse. Der Flugstaub bietet in der vorliegenden Zusammensetzung, zumal angesichts seines Silbergehaltes, ein passendes und willkommenes Zuschlagsmittel für die Beschleunigung der Röstreductionsarbeit, da er Bleisulfat bereits fertig besitzt, während es andernfalls erst durch den Gang der Schmelzarbeit gebildet werden muss. Es ist jedoch, um der abermaligen Verstäubung entgegen zu wirken, erforderlich, dass der Flugstaub eingebunden wird, was durch einfaches Verrühren mit Wasser und Trocknenlassen geschehen kann. Immerhin sind bei dem gegen-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *507.
2) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1883 S. 223.

wärtigen Flammofenbetriebe die Produktionsmengen des Flugstaubes grösser, als zur Rückkehr in den Schmelzprocess erforderlich wäre.

Die Rückstände von der Röstreductionsarbeit, sowie die abgerösteten bezieh. versinterten Schlieche bilden die Materialien für den Schachtofen. An die geschlossene Gicht des Schachtofens schliessen sich lange, zum Theil oberirdische, zum Theil in der Erde verlegte, Kanalleitungen, welche als Flugstaubkammern dienen. Bei dem Schmelzprocess, welcher als eine mittels Eisenfrischschlacken geführte Niederschlagsarbeit anzusehen ist, wird sämmtliches Zink verflüchtigt, selbstverständlich auch bedeutende Antheile von Blei. In 100 Theilen dieses Hüttenrauches wurden bestimmt:

PbO	= 26,4	= 24,5 Blei
ZnO	= 57,8	= 46,4 Zink
SO_3	= 4,8	
Fe_2O_3, CaO	= 4,6	
Feuchtigkeit	= 6,0	
	99,6	

Dieser Flugstaub wird zu Friedrichshütte, soweit es erforderlich, in der dortigen Zinkhütte auf Rohzink verarbeitet, um das metallische Zink für die Parkes'sche Silberextraction zu liefern. Ein anderer Theil des Hüttenrauches wird nach Bedarf des Wirthschaftsbetriebes im Frischofen verschmolzen, und da die von der Silberextraction kommenden Mengen der Silber-Blei-Zinklegirung zur Darstellung eines silberreichen Werkbleies auch im Frischofen durchgesetzt werden, so führen diese Schmelzarbeiten immer wieder zu einer Verflüchtigung des Zinkes. Umgekehrt wird bei der Verarbeitung des Flugstaubes auf Rohzink der grösste Theil seines Bleigehaltes preisgegeben, von welchem, sofern derselbe nicht mit in das Zink übergeht und mit demselben in das zu entsilbernde Werkblei gelangt, nur geringe Mengen als regulinische Körner in der Sohle und dem Gekrätz der Zinkmuffeln gefunden werden. Das Verfahren, die Muffeln mit einem Futter von Kokslösche zu versehen, ist verlassen, und es verschlägt sich das Blei, soweit es in den vertheilten Mengen nicht zu Gute gebracht wird.

In dem Eisenhochofen selbst setzt sich unter der Gicht, zwischen Gastrichter und Ofenmantel, sogenannter Gichtschwamm oder Ofenbruch an, ein Produkt von dunkelgrüner Farbe, von dichter, gesinterter, bis zu blättriger, d. h. in krystallinischen Zustand übergehender Structur, bestehend aus fast reinem Zinkoxyd. In den von dem Hochofen zu den Wasserreinigungskästen herabführenden Rohren setzen sich neben diesen gichtschwammartigen Zinkoxyden unverbrannte Theile der Beschickung, wie Koks, Sand und verschiedene Schwefelmetalle, ab, deren Neubildung im Hochofen vor sich gegangen ist; zugleich schlagen sich hier theerartige Bestandtheile und Russ nieder, welche das Bindemittel für den die Rohrwandungen bekleidenden Flugstaub abgeben. Ferner gehen die Gichtgase durch Waschkästen, in welchen sich vorzugsweise nur mechanische Beimengungen niederschlagen, so dass hier ein

Produkt von geringem Werthe entsteht, welches für die Verhüttung auf Rohzink von höchst zweifelhaftem Werthe ist. Nunmehr treten die Gase in die Vorkanäle der Erhitzungsapparate bezieh. der Dampfkessel ein, in denen sich ein Flugstaub, auch noch mit Kohlen und Erztheilchen gemengt, niederschlägt, um endlich zur Verbrennung zu gelangen, durch welche geläutert sich in den Feuerzügen ein Flugstaub von bedeutendem Gehalt an Metalloxyden — bis zu 65 Proc. Zinkoxyd und 12 Proc. Bleioxyd — niederschlägt. Leider muss zugestanden werden, dass diejenigen Flugstaubantheile, welche ein sehr reines und hochhaltiges Produkt liefern würden, wegen ihrer feinen Vertheilung und der damit verbundenen beharrlichen Suspension in die freie Luft entführt werden und der Gewinnung entzogen bleiben. Nach diesem Schema werden auf jedem Hochofenwerke 3 bis 5 Sorten von Flugstaubprodukten erzeugt und gesammelt, deren Gesammtmenge für den Ofenbruch und Gichtschwamm die jährliche Höhe von 1580 Tonnen, für den Zinkstaub von 6286 Tonnen erreicht. Sämmtliche Produkte bilden ein von den Zinkhütten bei dem zunehmenden Mangel an käuflichen Zinkerzen gesuchtes Material, wiewohl deren schwankende Zusammensetzung und mannigfachen Beimengungen die zuverlässige Beurtheilung bei dem Einkauf erschweren und andererseits das daraus dargestellte Rohzink nicht von besonderer Beschaffenheit ist.

Um die Grenzen zu zeigen, innerhalb deren sich die Zusammensetzung dieser Gichtsande bewegt, wird nachstehend die Analyse eines Gichtstaubes aus den von der Gicht herabführenden Reinigungsrohren der Hochöfen von Laurahütte und eines Zinkstaubes aus den Winderhitzungsapparaten der Hubertushütte (bei Ob.-Lagiewnik) gegeben. Dieselben dürfen indessen nicht als Normalprodukte ihrer Gattung angesehen werden, da diese sekundären Produkte je nach der Beschaffenheit der verschmolzenen Erze und der Zuschlagsmaterialien, überhaupt nach der Möllerung verschieden ausfallen müssen. Dies geht auch sofort aus dem von Jüngst (vgl. J. 1883. 85) mitgetheilten Analysen von Gichtstaub der Gleiwitzer und Tarnowitzer Hütte hervor.

	Laurahütte	Hubertushütte
ZnO	13,89	64,80
PbO	—	7,60
Fe_2O_3	22,58	4,14
Al_2O_3	0,54	
Mn_3O_4	2,53	—
CaO	5,97	1,46
MgO	1,27	0,78
Na_2O und K_2O	12,12	9,22
SO_3	6,77	4,40
SiO_2	11,64	Rückst. 2,20
Kohle	17,27	
Asche	1,43	—
H_2O	3,77	5,30
	99,78	99,90

Die bei der Verhüttung der Zinkerze fallenden Flugstaubprodukte sind zahlreichere und in ihrer Zusammensetzung mehr von einander abweichende als die bisher angeführten. Seitdem in Oberschlesien, mit dem Jahre 1868 beginnend, die Zinkblende in stetig wachsendem Verhältniss zur Zinkgewinnung herangezogen worden ist (vgl. J. 1881. 152), hat damit der Zinkhüttenprocess in Folge des Erfordernisses der der Zinkdestillation voraufgehenden Abröstung der Zinkblende eine erschwerende Erweiterung erfahren. Die Abröstung geschieht auf den meisten Werken — Silesiahütte, Godullahütte, Liebehoffnungshütte, Hohenlohehütte, Kunigundehütte — in Freiberger Fortschaufelungs-Doppelöfen, und nur einige Werke — wie Reckehütte und Silesiahütte für einen Theil seiner Produktion — arbeiten mit Hasenclever'schen Röstöfen unter gleichzeitiger Verwerthung der Röstgase zur Schwefelsäurefabrikation. Auf den erstgenannten Werken ziehen die Gase aus dem Ofen durch die Flugstaubkammern, in denen sie sich des grössten Theiles der sublimirten und mitgerissenen Substanzen entledigen, um dann in die Absorptionsthürme behufs Unschädlichmachung ihres Säuregehaltes einzutreten, von wo aus sie in die Luft entweichen (vgl. J. 1880. 184; 1881. 189). Die Flugstaubkammern werden einmal im Jahre, zur Zeit während der Inventuraufnahme, gereinigt, und wird der Flugstaub auf eine besondere Halde gefahren, ohne jedoch genau verwogen oder vermessen zu werden. Zur Zeit lagern von diesem Nebenprodukt ganz beträchtliche angesammelte Mengen auf der Halde, da es bisher wegen seiner ungeeigneten Zusammensetzung zur hüttenmännischen Verwendung nicht gelangen konnte und ein werthloses Abfallprodukt bildete. Nur vorübergehend sind vereinzelt kleine Posten desselben, allerdings mit völlig negativem Erfolge und zur Schädigung der übrigen Beschickung, zur Rohzinkdestillation aufgegeben worden. In der That muss eine, auch nur oberflächliche Untersuchung dieses Flugstaubes die Anwesenheit vitriolischer Verbindungen und damit erkennen lassen, dass ein solches Produkt in der Zinkmuffel nur ungünstige Ergebnisse liefern kann. Der Blenderöststaub bildet ein ziegel- bis rostfarbenes Pulver von stark hygroskopischen Eigenschaften, sowohl in Folge seiner feinpulverigen Beschaffenheit, als wegen des grossen Gehaltes an vitriolischen Verbindungen; der wässrige Auszug reagirt stark sauer. Der Röststaub von der Silesiahütte zu Lipine (I) und von der Godullahütte bei Morgenroth (II) enthält: (siehe Tabelle S. 228).

Der in Wasser lösliche Theil des Röststaubes I fällt um 50 Proc. höher aus gegen denjenigen im Röststaube II und zeigt in Folge dessen einen höheren Gehalt an ZnO und SO_3, jedoch nicht an Cadmium. Wiewohl zur Zeit nicht entschieden werden kann, in welchem Grade der Wassergehalt durch längeres Stehen des Flugstaubes aus der Luft aufgenommen worden ist, so darf man doch schliessen, dass der höhere Gehalt an Vitriolen das hygroskopische Verhalten im Flugstaub I wesentlich befördert hat. Da der in Wasser unlösliche Rückstand von Silesiahütte ein mehr rostbraunes, derjenige von Godullahütte ein mehr fleisch-

	I. Silesiahütte		II. Godullahütte	
	Löslich (in Wasser)	Unlöslich	Löslich (in Wasser)	Unlöslich
ZnO	17,144	7,192	10,991	9,532
PbO	—	6,285	—	8,980
CdO	0,874	1,147	1,120	1,518
TlO	0,006	—	0,006	—
FeO	1,896	—	1,676	—
MnO	1,332	0,042 (Mn_3O_4)	0,481	1,591 (Mn_3O_4)
Fe_2O_3	2,900 (zusammen mit Al_2O_3)	9,043	2,940	15,928
Al_2O_3		3,115	1,191	4,601
CaO	0,714	0,478	0,464	1,071
MgO	0,168	0,440	1,337	0,858
As_2O_3	—	0,401	—	1,280
P_2O_5	—	0,263	—	0,394
SO_3	20,430	6,612	13,320	9,061
H_2O	11,400	—	4,850	—
Rückstand . . .	—	7,765	—	6,804
	56,864	42,786	38,376	61,618
	99,650		99,994	

farbenes Ansehen hat, auch die Menge der basischen Sulfate im Rückstande bei ersterem geringer ist, so scheint angenommen werden zu können, dass die Abröstung auf Silesiahütte bei höherer Temperatur vor sich geht als auf Godullahütte; es erklärt sich dies aus der Nothwendigkeit des für die weitaus auf ersterer Hütte grössere Produktion erforderlichen intensiveren Betriebes, welcher aber, wie der Flugstaub zeigt, mit einer beträchtlichen Verflüchtigung von Metalloxyden verknüpft ist. Es ist offenbar, dass nur in Folge des grösseren Zinkgehaltes in Nr. I die Antheile von Blei, Cadmium, Arsen gegen dieselben Mengen in Nr. II geringer erscheinen. In gleichem Maasse ergeben sich aus den beiden Analysen folgende, für die Zusammensetzung der Erze, wie für die Vorgänge des Röstprocesses wichtige Erfahrungen: 1. Ein Gehalt an Thallium und Arsen, welche beide Elemente als Bestandtheile der Oberschlesischen Blendeerze nur aus der mit diesen Erzen betriebenen Schwefelsäurefabrikation bekannt waren, bei welcher das Thallium im Schlamme der Bleikammern, das Arsen in der Schwefelsäure sich fand. Arsenverbindungen, Arsenigsäure, wie Realgar und Auripigment, haben sich ferner als Sublimate in den Hohlräumen einer in Selbstentzündung gerathenen Blendhalde auf Bleischarley-Grube gefunden und dadurch den Gehalt der Erze an solchen bekundet. Dass das Arsen in dem Röststaube als arsenige Säure vorhanden, ergab sich aus dem analytischen Verhalten gegen Wasser und Ammoniumlösung. 2. Ein beträchtlicher Gehalt an Cadmium, wie solcher sowohl bei der Destillation aus Galmei- wie aus Blendeerzen in der grauen Poussière [illegible] zu vernachlässigende Rolle spielt; in chemischer Beziehung

von Wichtigkeit, weil das Cadmium gleich dem Zink nicht nur als löslicher Vitriol in dem wässerigen Auszuge, sondern auch in dem Rückstande als basisches Sulfat vorhanden ist. 3. Der Gehalt an Eisenoxydul in der Reihe der vitriolbildenden Basen neben Eisenoxyd; da kaum anzunehmen ist, dass ein Hinüberreissen von dem über dem Rösten sich bildenden Ferrosulfat und vorübergehend auch auftretenden Oxydoxydul in die Flugstaubkammern stattfindet, welches daselbst nicht alsbald höherer Oxydation und Zersetzung unterliegen müsste, so ist die Bildung von Eisenoxydul der Einwirkung von SO_2 zuzuschreiben, welche auf Kosten der Oxyde sich höher zu oxydiren trachtet und daher eine Reduction der letzteren bewirkt. 4. Das Vorhandensein von Sulfaten in löslichen und unlöslichen (basischen) Verbindungen; die ersteren bestehen in sauer reagirenden Vitriolen und Gyps, die anderen begreifen Bleisulfat, basisches Zink- und Cadmiumsulfat. Da der in dem löslichen Antheile gefundene Schwefelsäuregehalt nicht genügt, um alle Basen zu neutralen Salzen zu sättigen, so muss hieraus geschlossen werden, dass durch die sauer reagirenden Vitriole noch weitere Basen in Lösung gezogen werden, so namentlich Eisenoxyd, Thonerde, Mangan- und Zinkoxyd, Kalk. Dass Derartiges der Fall ist, geht daraus hervor, dass, sobald der wässerige Auszug eingedampft wird, Gyps und Eisenoxyd, letzteres unter gleichzeitiger Oxydation des Oxyduls, sich auszuscheiden beginnen.

In der Mitte der sechsziger Jahre wurde in Oberschlesien das Tropfzinkverfahren in offenen Vorlagen bei der Zinkdestillation verlassen und durch A. Schneider die Zustellung der Zinkmuffeln nach Belgischem System, d. h. mit Röhrenvorlage und aufgeschobenen Vorsteckballons (Allonge), eingeführt, unter Anpassung derselben an den Schlesischen Muffelofen. In den Vorsteckballons werden die aus den Vorlagen entweichenden bezieh. daselbst nicht condensirten Zinkdämpfe aufgefangen, welche sich als ein grauer, höchst fein vertheilter und pyrophorisch sich verhaltender Staub niederschlagen. Der vorwiegend aus Zink bestehende, daneben Cadmium und Blei haltende Staub (Poussière) ist, da das Zink darin zum grössten Theil in metallischem Zustande sich befindet, ein höchst werthvolles Nebenprodukt der Rohzinkdarstellung. Der in der ersten Periode, gewöhnlich in den ersten 6 Stunden, der Destillation übergehende Staub enthält fast sämmtliches Cadmium der Beschickung und bildet daher das Material zur Cadmiumgewinnung, welches durch abermalige Destillation dieser, besonders gesammelten Anfangs-Poussière erzeugt wird; hierbei geht der übrige Metallgehalt an Zink und Blei zum grössten Theile verloren. Die Ansammlung und Verhüttung dieses Zinkstaubes geschieht indessen nur auf einigen wenigen Hütten. Die gewöhnliche Poussière, welche auch noch einen gewissen Gehalt an Cadmium besitzt, geht entweder roh zu chemischen oder technischen Zwecken in den Handel oder zum Destillationsprocess zurück; ob das eine oder andere gewählt wird, hängt vom Preise des Zinkstaubes ab. Das Ausbringen an Poussière beträgt:

1. für den gewöhnlichen Staub bei einem Metallausbringen der Beschickung von 9 bis 16 Proc. Zink 10 bis 14 Kilogrm. für den Ofen von 32 Muffeln in 24 Stunden, also für die Muffel mit 90 bis 100 Kilogrm. Beschickung 310 bis 440 Grm.; 2. für den Anfangsstaub bei einer 16 Proc. Ausbringen liefernden Beschickung und der gleichen Ofenfassung und Zeit 10 Kilogrm. oder rund 300 Grm. für die Muffel; der Cadmiumgehalt der Poussière geht bis zu 3,5 Proc., im Durchschnitt stellt er sich auf 3 Proc. Die Erzeugung an Poussière würde hiernach 5 bis 5,4 Proc. des ausgebrachten Rohzinkes betragen, somit die Gesammtproduktion Oberschlesiens jährlich 3035 Tonnen, davon die Anfangs-Poussière mit 1240 Tonnen. — Die Anfangs-Poussière von Theresienhütte bei Laurahütte (I) und die Durchschnitts-Poussière von Silesiahütte (II) hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
Zn . . .	80,000	84,463
ZnO . . .	8,324	4,888
Cd . . .	1,651	2,654
Pb . . .	2,018	4,276
Fe_3O_4 .	1,022	0,903
Al . . .	0,200	—
Mn . . .	1,815	—
CaO . . .	2,804	2,464
MgO . . .	0,675	0,239
Rückstand .	1,020	0,120
(mit Kohle) .	0,230	—
	99,759	100,007

Schwefelsäure ist deutlich nachzuweisen, jedoch nicht in wägbarer Menge.

Es geht in dem Zinkstaub von der

	Silesiahütte	Theresienhütte
der Gehalt an Zink insgesammt mit	86,320 bis 87,470	86,640 bis 89,916
darin metall. Zn	75,640 „ 80,000	84,270 „ 84,925
ZnO	13,296 „ 8,324	2,950 „ 4,991
Cd	1,470 „ 1,651	2,654 „ 3,790
Pb	1,840 „ 2,018	3,850 „ 4,276

Man muss daher für die Werthbestimmung grösserer Mengen auf die Herstellung der Durchschnittsprobe grosse Sorgfalt verwenden. — Der Eisengehalt ist als Oxydul bestimmt worden, weil diese Oxydationsstufe am ehesten der in der umgebenden Atmosphäre reducirender Gase hervorgebrachten Einwirkung auf die mitgerissenen Schlackentheilchen entsprechen dürfte. In der Analyse selbst erhält man das Eisen immer nur als Oxydul, da die Zersetzung der Poussière, sei es durch Säuren, sei es durch neutrales Ammoniumcarbonat, stets unter reichlicher Wasserstoffgasentwickelung vor sich geht.

Der Zinkrauch der Sammelkanäle von der Silesiahütte (Lipine) bildet ein röthlich- bis schmutzig-graues Pulver von feinster Beschaffenh[illegible] ist in 100 Theilen zusammengesetzt, wie folgt:

ZnO	54,45
CdO	3,62
PbO	12,34
SO_3	3,85
Fe_2O_3 und Rückstand .	25,72
	99,98

Da die Schwefelsäure in der Poussière wägbar nicht nachgewiesen werden konnte, so ist sie in dieser Verbindung oder als SO_2 in dem Ballon gasförmig hindurchgestrichen und erst nach stattgehabter Oxydation ihrer selbst und des Bleioxydes mit diesem, als dem verwandtesten Körper, in Verbindung getreten (vgl. J. 1880. 186).

Der Flugstaub der Kleemann'schen Vorlagen, ein strohgelbes, in manchen Theilen fast weisses Pulver von feiner Vertheilung, welches jedoch, in Wasser suspendirt, eine schmutzige, in neutralem Ammoniumcarbonat behandelt, eine grüne Färbung annimmt, enthielt:

ZnO	88,20
CdO	1,46
PbO	4,44
SO_3	4,12
Mn_3O_4	0,05
Fe_2O_3 und Rückstände .	1,50
	99,77

Diese Zusammensetzung zeigt, dass man es mit einem äusserst reinen und daher höchst werthvollen Produkte zu thun hat. Wie bei dem vorigen Produkt zeigt sich ein Gehalt von Schwefelsäure, durch welchen das oben über die Beschaffenheit der den Muffeln entweichenden Dämpfe Gesagte bestätigt wird.

Die den Untersuchungen zu Grunde liegende Absicht, zu ermitteln, in wie weit das von C. Schnabel (vgl. J. 1880. 96) zur Entzinkung des bei der Werkbleientsilberung fallenden silberhaltigen Zinkschaumes angegebene Verfahren auch auf die Verarbeitung der zinkischen Flugstaubprodukte angewendet werden könne, hat auch für die chemische Analyse der untersuchten Substanzen den Weg vorgezeichnet, d. h. es ist als hauptsächliches Reagens der Digestion das neutrale Ammoniumcarbonat in Anwendung gebracht worden. Die verbleibenden Rückstände sind besonders auf Blei, Cadmium, Mangan u. s. w. untersucht worden. Zur Controle der aus der Zersetzung mit Ammoniaklösung erhaltenen Resultate sind dann die wichtigeren der Produkte bezieh. diejenigen, welche sich für dieses analytische Verfahren nicht eigneten, wie der Blenderöststaub, die Poussièren, besonderen Analysen nach hergebrachten Methoden unterworfen worden. Es zeigte sich indessen, dass, unter Befolgung einiger Vorsichtsmaassregeln, das neutrale Ammoniakcarbonat sehr wohl zur quantitativen Trennung und Bestimmung für die Verbindungen der hier beschriebenen Produkte verwendet werden kann. Dieses Reagens ist zuerst von H. Rose als Mittel zur Abscheidung und Bestimmung der Magnesia angegeben worden und wird die ammoniakalische Löseflüssigkeit hergestellt, indem 230 Grm. Ammonium-

carbonat des Handels mit 180 Kubikcentim. Ammoniakflüssigkeit von dem specifischen Gewicht 0,92 (sogen. Liqu. Amm. duplex) übergossen und zu 1 Liter Flüssigkeit aufgegossen werden. Von dieser so zubereiteten Flüssigkeit enthalten 10 Kubikcentim. = 1 Grm. Ammoniak und vermögen 1,5 Grm. ZnO in Lösung zu bringen. Das Reagens hat den grossen Vorzug, dass es neben der Extraction von Zinkoxyd auch die vorhandenen Säuren auf einmal bezieh. deren Salze, wie Sulfate, Chloride, Arsenikate und arsenigsaure Salze, zersetzt; man erhält im Rückstande die Carbonate der schweren Metalloxyde, welche nun durch Säuren leicht zersetzt werden können. Man übergiesst die gewogene Substanz mit einer angemessenen Menge der Ammoniumlösung und lässt bei einer Temperatur zwischen 30 bis 40° digeriren; die Digestion ist bei reinem Zinkoxyd schnell beendigt, diejenige des Blei- und Kalksulfates dauert einige Stunden. Längere Zeit nimmt dieselbe bei der grauen Poussière in Anspruch, bei welcher man so lange digeriren muss, als man noch Wasserstoff entweichen sieht. Die bezeichnete Temperatur ist erforderlich, damit die anfänglich in Lösung gezogenen Antheile von Cadmium und Eisen in Lösung gehen. Nach vollendeter Digestion filtrirt man und wäscht den Rückstand unter Zusatz von etwas Ammoniumlösung aus, weil sich bei Verdünnung durch das Waschwasser Zinkoxydhydrat ausscheidet. Das Filtrat wird auf das doppelte bis zum dreifachen Volumen aufgefüllt und auf ein Warmbad von 50 bis 60° gestellt, um noch Eisen oder Cadmium zur Abscheidung zu bringen. Hierauf giesst man ab, filtrirt den Rest und verdünnt das Filtrat so weit, dass beim Kochen Zinkcarbonat sich ausscheidet, dessen weitere Behandlung bekannt ist. Das Filtrat von Zinkcarbonat wird eingedampft bis zur Verjagung des Ammoniaks, sodann angesäuert, und in demselben mittels Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt und bestimmt. Hat man daneben arsenigsaures Ammonium, so thut man am Besten, das angesäuerte Filtrat in zwei Hälften zu theilen, in deren einer man das Arsen mit Schwefelwasserstoff fällt oder, nachdem es zu Arsensäure oxydirt, als arsensaure Ammoniak-Magnesia, in der anderen die Schwefelsäure bestimmt. Der Rückstand von der anfänglichen Digestion wird, wenn wenig Eisen und geringer, ganz unlöslicher Rückstand vorhanden ist, am Besten mit kalter Essigsäure, anderenfalls mit Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Aus dem Filtrat wird Blei mit Schwefelsäure und Alkohol, Cadmium nach Vertreibung des Alkohols mittels Schwefelwasserstoff gefällt, sodann Eisen, Thonerde, Mangan bestimmt. Ist der Rückstand hoch eisenhaltig, so wird das Eisen bezieh. Thonerde zuerst mit Natriumcarbonat und Acetat abgeschieden, im Filtrat Blei und Cadmium mittels Schwefelwasserstoff zusammen und weiter, nach Zusatz von Ammoniak, das Mangan gefällt. Bei der Untersuchung des wässrigen, vitriolischen Auszugs des Blenderöststaubes, sowie des verbleibenden Rückstandes mittels Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure wurden zuerst mit Schwefelwasserstoff Cadmium bezieh. Blei und Arsen ausgefällt; im Filtrat wurde das Eisen oxydirt und nebst Thonerde durch essigsaures Natrium von Zink und

Mangan getrennt; in der essigsauren Lösung wurde dann Zink und, nach Zusatz von Ammoniak, Mangan gefällt. In einer anderen Substanzmenge ist der vitriolische Auszug in verstöpseltem Kolben gemacht und das wässerige Filtrat sofort mit Alkohol versetzt worden, um in dem Niederschlage das Eisenoxydul zu bestimmen. — Bei der Control-Analyse der grauen Poussière ist diese mit Chlorwasserstoff zersetzt und das Blei mittels Schwefelsäure und Alkohol abgeschieden worden; sodann wurde, nach Verjagung des Alkohols, Cadmium mittels Schwefelwasserstoff ausgefällt. Im Filtrate wurden die übrigen Metalle durch weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung von Kalk und Magnesia getrennt. Der Niederschlag wurde in Säure gelöst und die Trennung des Eisens und der Thonerde von Zink und Mangan bewirkt, wie oben angegeben. Die Ermittelung von metallischem Zink und Cadmium neben Zinkoxyd geschah durch Digestion mit Kupfervitriol. Man setzt von einer gewogenen Menge Poussière zu einer aufgelösten gewogenen Menge Kupfervitriol so viel nach und nach hinzu, dass alles Kupfer ausgefällt wird, wovon man sich durch Reaction mit Schwefelwasserstoff überzeugt. Im Filtrat kann man das Cadmium und Zink nach einander mittels Schwefelwasserstoff fällen und bestimmen.

Für die technische Verwerthung der angeführten Flugstaubprodukte ist der Gesichtspunkt maassgebend, dass mit dem bisher beobachteten hüttenmännischen Verfahren, diese Produkte wieder in den Kreislauf der Arbeiten, aus welchem sie hervorgegangen sind, zurückgehen zu lassen, gebrochen werden muss. Kosmann empfiehlt hierfür das Schnabel'sche Verfahren folgendermaassen zu gestalten (vgl. J. 1882. 453): Der Flugstaub wird mit einer angemessenen Menge der Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat unter öfterem Aufrühren bei einer zwischen 30 bis 40° liegenden Temperatur behandelt. Die entstandene Zink-Ammoniumlösung wird abgelassen, der Rückstand ausgewaschen und, soweit angängig, das Waschwasser mit der Lösung vereinigt; das ferner abfliessende Waschwasser wird zum Verdünnen neuer Mengen von Ammoniak gebraucht. Die Ammoniaklösung wird hinlänglich verdünnt und längere Zeit auf 70° erwärmt gehalten, so dass eine geringe Abscheidung von Zink beginnt. Mit Eintritt dieser Erscheinung wird die Flüssigkeit, auf deren Boden sich Cadmiumcarbonat und Eisenoxyd abgeschieden, in die Destillirgefässe abgelassen, woselbst durch Einleiten von Dampf das Ammoniak verjagt und Zinkcarbonat ausgefällt wird. Die Mutterlauge geht zu den Lösungsarbeiten zurück, sofern sie einen Gehalt von Ammoniumsulfalt besitzt, um diesen anzureichern; das Zinkcarbonat wird ausgeschlagen und geglüht. Der Rückstand von Blei- und Cadmiumcarbonat wird getrocknet und leicht geglüht, um Bleioxyd zu erzeugen. Man übergiesst den Rückstand in einem verdeckten und möglichst gegen den Zutritt der Luft verwahrten Gefässe mit einer Lösung von Bleizucker und lässt digeriren. Hierauf wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Bleizucker ausgewaschen; in die Lösung wird

Kohlensäure eingeleitet, wodurch Bleiweiss gefällt wird. Das in dem Rückstande verbliebene Cadmium wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und aus dieser Lösung mittels Schwefelwasserstoff gefällt, oder es wird mit ganz verdünnter Salpetersäure gelöst und bis zur Verjagung und Zersetzung der Säure eingedampft, wodurch man braunes Oxyd erhält. Die von Kosmann angegebenen Kostenberechnungen erscheinen sehr günstig.

Die Rauchschäden in den Wäldern der Umgebung der fiscalischen Hüttenwerke bei Freiberg wurden von Schröder und Schertel[1]) untersucht (vgl. J. 1883. 273). Als Vergleichswerth diente der Gehalt von 0,162 Proc. Schwefelsäure als der durchschnittliche der gesunden Nadeln; es kann jedoch dieser Gehalt auf 0,234 Proc. steigen. Beschädigungen werden erst von 0,250 Proc. Schwefelsäure ab herbeigeführt. Der höchste gefundene Gehalt betrug 0,592 Proc., welcher hinter dem auf dem Oberharze gefundenen von 1,33 Proc. weit zurückbleibt, wahrscheinlich, weil in Freiberg nicht die Hütten rings von Waldungen umgeben sind. Die Untersuchungen über den Flugstaub ergaben, dass die in den Nadeln gefundenen Mengen Bleioxyd und Arsenigsäure mit dem Schwefelsäuregehalt derselben Probe durchaus nicht zunehmen oder fallen. Ueberall, auch in den gesunden Revieren, finden sich in den Nadeln Spuren von Bleioxyd und Arsenigsäure, ja sogar an solchen Stellen, wo ein Rauchschaden noch nicht bemerklich geworden ist, bisweilen beträchtlich mehr, als in den stark befallenen. Dies erklärt sich dadurch, dass die Metalle zum überwiegenden Theil als Staub auf den Nadeln niedergeschlagen werden und dann Regengüsse oder trockene Witterung bedeutenden Einfluss auf den Metallgehalt üben müssen. Der wesentliche Bestandtheil an Metallen in den Nadeln stammt keineswegs seiner ganzen Menge nach aus dem Hüttenrauche, sondern zum Theil aus dem Metallgehalt des Bodens. So enthält der Gneis der Freiberger Gegend Kiese, Bleiglanz und Blende auch ausserhalb der eigentlichen Gänge.

Die Verarbeitung Zink haltiger gemischter Erze nach dem Verfahren von Parnell (vgl. J. 1881. 107) besprechen A. Tamm[2]) und J. W. Chenhall[3]). — J. Cross in Widnes (Engl. P.) will gemischte, Blende und Bleiglanz haltige Erze in einem Drehofen rösten, dann mit Salzsäure behandeln.

R. P. Herrmann in Berlin (D. R. P. Nr. 26091) empfiehlt die Darstellung von Zink aus mit Säuren behandelten Erzen auf elektrolytischem Wege nach vorheriger Umwandlung des gelösten Zinkes in alkalische und erdalkalische Doppelsalze (vgl. J. 1883. 1301).

M. Kiliani in München (D. R. P., S. Elektricität) will Galmei, Zinkasche u. dergl. mit Ammoniumcarbonat haltiger Ammoniaklösung behandeln. Die Lösung wird in Zersetzungskästen geleitet, das Zink

---

1) Freiberger Jahrbuch 1884 S. 93.
2) Jern-Kont. Ann. 1882 Heft 2; Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. 242.
3) Génie civil 1884 S. *122; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 428; Iron 22 S. 465.

setzt sich auf der Kathode ab, an der Anode entwickelt sich Sauerstoff. Die Kathoden bestehen aus Zink oder Messing, die Anoden aus Eisenblech. Die abfliessende Lauge wird in die geschlossenen Lösekästen zurückgeführt.

Nach L'Hote[1]) enthielt 1 Kilogrm. Zink der Gesellschaft Vieille Montagne Spuren bis 30 Milligrm., Blockzink aus Schlesien nur Spuren von Arsen. Nach L'Hote gelingt eine rasche Reinigung des Zinks von Arsen, indem man in das geschmolzene Zink 1 bis 1,5 Proc. wasserfreies Chlormagnesium einträgt und umrührt. Mit weissen Dämpfen von Chlorzink entweicht alles Arsen als Arsentrichlorid. In Wasser gegossen erhält man vollkommen Arsen freies, granulirtes Zink, welches gegenüber dem durch Erhitzen mit Kaliumnitrat und nachfolgender Destillation gewonnenen Metall, den Vortheil zeigt, dass es leicht von verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Ein gleiches Verfahren räth L'Hote an zur Reinigung des Zinks von Antimon, welches sich übrigens selten im käuflichen Zink findet.

Stolba[2]) taucht in das zu reinigende Zink eine Kugel aus 4 Th. Gyps und 1 Th. Schwefelpulver; der dadurch entwickelte Schwefel- und Wasserdampf soll Arsen, Eisen und Blei als Kruste abscheiden.

Antimon und Arsen.

Antimon in den Vereinigten Staaten[3]). Antimonerze sind in Californien und Nevada sehr verbreitet, ebenso auch in anderen Gegenden des Landes an der Westküste; die reichsten Lager sind die zu Bonshay und Temple mine in San Emidio Canyon, Kern County in Californien, sowie das Vorkommen südlich von Battle Mountain, einer Station der Central-Pacific-Bahn in Humbold county in Nevada. An letzterem Orte geförderter Grauspiessglanz enthielt 62,28 Proc. Antimon, 6,63 Proc. Wismuth, 19,31 Proc. Schwefel, 12,62 Proc. Kieselsäure und war völlig frei von Blei und Kupfer. Die Arbeiten auf der Grube wurden aber 1881 wieder eingestellt. Der 9 bis 12 Meter mächtige Gang zu San Emidio gab 1876 Veranlassung zum Bau eines Ofens u. s. w., doch musste der Betrieb als unvortheilhaft wieder aufgegeben werden. Das gleiche Schicksal traf die Hütte auf Stayton mines in San Benito County in Californien, sowie das Antimonschmelzwerk von Starr und Mathison in San Francisco. Antimon kommt ferner als Sulfid und wahrscheinlich auch in anderen Formen mit Silber, Blei, Kupfer u. s. w. zusammen auf vielen Gängen und Lagern der letzteren Metalle in den Rocky mountains vor, jedoch bis jetzt nirgends in genügender Menge, um Handelsprodukt zu werden. In Wood River County in Idaho findet es sich mit silberhaltigen Bleierzen, wie dies auch in den Blei-Silber-Distrikten des Westens meist der Fall ist. Die Entfernung

1) Compt. rend. 98 S. 1491; Revue industr. 1884 S. 304.
2) Sitzungsber. der böhm. Gesellschaft der Wissensch. 1884.
3) Mining and scient. Press 47 Nr. 19.

und der theure Transport werden indessen die Ausbeutung auch der reichsten Ablagerungen vorläufig unvortheilhaft machen.

Zur Gewinnung von Antimon durch Sublimation werden nach C. A. Hering in Bischofshofen (D. R. P. Nr. 26101) namentlich arme Antimonerze und andere Saigerrückstände von der Crudumdarstellung (vgl. J. 1883. 210) in einem Gasflammenofen bei entsprechend hoher Temperatur derart behandelt, dass das Antimon sich verflüchtigt. Es verbrennt zu Antimonoxyd und zu antimoniger Säure. Diese Sublimationsprodukte lassen sich sehr leicht in entsprechend eingerichteten Apparaten condensiren. Ist in den Erzen Arsen enthalten, so wird dasselbe ebenfalls sublimirt und condensirt. Da dasselbe aber wesentlich flüchtiger ist als Antimon, so condensirt es sich in den letzten Theilen der Condensationsapparate und kann erforderlichenfalls für sich gewonnen werden. Die in den Erzen etwa noch vorhandenen nicht flüchtigen Metalle verbleiben in den Rückständen und können aus denselben auf pyro- oder hydrochemischem Wege gewonnen werden. Der häufig auftretende Gold- und Silbergehalt der Erze ist nach dieser Methode auf eine einfache Extractionsweise gewinnbar. Die in den Condensationsapparaten gewonnenen Antimonoxyde werden entweder als solche verwerthet, oder aber in einem Ofen auf Regulus verschmolzen. Der Rohregulus wird in einem Flammofen raffinirt auf Antimonii regulus stellatus von völliger Reinheit.

Zur qualitativen Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen führt E. Berglund[1]) die Schwefelverbindungen derselben durch Kochen mit Kupferoxyd in alkalischer Lösung in Sauerstoffverbindungen über und scheidet das antimonsaure Natrium durch Alkohol ab.

F. Hufschmidt[2]) trennt das Arsen von Zinn und Antimon durch Destillation in einem Strome von Chlorwasserstoff; die arsenhaltige Flüssigkeit wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt vollständig mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und alsdann unter einem lebhaften Strom von Chlorwasserstoffgas destillirt. Die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs erwies sich hierbei so gross, dass dasselbe bis auf einen geringen Antheil bereits verflüchtigt war, bevor die ersten Tropfen der überdestillirenden Flüssigkeit in die Vorlage gelangten. Nachdem etwa 50 Kubikcentim. der Flüssigkeit überdestillirt waren, liess sich bei der Fortsetzung der Destillation Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisen. Zur vollständigen Gewinnung des übergehenden Arsenchlorürs sind mehrere Vorlagen erforderlich. Das Verfahren von E. Fischer (vgl. J. 1880. 407) gab weniger gute Resultate.

Zur Untersuchung von Letternmetall u. dergl. behandelt F. Weil[3]) 2 bis 3 Grm. der zerkleinerten Legirung mit Salpetersäure,

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 95.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2245.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 348.

verdampft fast alle Säure, fügt einen grossen Ueberschuss reiner Salzsäure zu und kocht, bis die Dämpfe Jodkaliumstärke-Papier nicht mehr oder nur noch schwach blau färben. Man setzt wiederum Salzsäure und ein wenig übermangansaures oder chlorsaures Kalium hinzu, um sicher zu sein, dass alles Antimon als Antimonsäure in Lösung kommt, und kocht bis alles freie Chlor verjagt ist. Die Lösung wird in einen engen Messcylinder gebracht und darin bis zur Marke mit Salzsäure und viel Weinsäure enthaltendem Wasser auf 200 Kubikcentim. verdünnt und tüchtig umgeschüttelt. In 10 Kubikcentim. dieser Lösung wird alsdann das Antimon mit Zinnchlorür maassanalytisch bestimmt. Enthält die Legirung sehr viel Blei, so wird die Kochflasche, welche die in Salpetersäure aufgenommenen, unlöslichen Zinn- und Antimonsäuren enthält, mit heissem Wasser gefüllt, umgeschüttelt und ruhig stehen gelassen. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, wird die klare salpetersaure Bleilösung abgezogen. Man wäscht den Niederschlag nochmals auf diese Weise mit heissem Wasser aus, giesst ab und kocht denselben in der Kochflasche mit viel Salzsäure und etwas übermangansaurem und chlorsaurem Kalium, bis alles freie Chlor verjagt ist. Hierauf giesst man die Flüssigkeit mit wässeriger und salzsaurer Weinsäurelösung in den Messcylinder bis zur Marke von 200 Kubikcentim. und titrirt schliesslich 10 Kubikcentim. wie angegeben auf Antimon. Nun behandelt man nochmals 2 oder 3 Grm. der zerkleinerten Legirung mit concentrirter Salpetersäure und bestimmt das Blei in der filtrirten, mit Schwefelsäure versetzten Lösung als schwefelsaures Blei und im gut ausgewaschenen Rückstande, durch Glühen und Wägen, die Summe des Antimons und des Zinnes in Form von $Sb_2O_4 + SnO_2$. Die vorhin gefundene Menge Antimon wird in Sb_2O_4 umgerechnet und von der ermittelten Summe $Sb_2O_4 + SnO_2$ abgezogen und dadurch die Menge des in der Legirung vorhandenen Zinnes und Antimons festgestellt.

Sonstige Metalle.

Ueber die Bildung der Zinngänge im Erzgebirge berichtet kurz F. Sandberger[1]). — Aus den Vereinigten Staaten werden neue Zinnerzfunde gemeldet (vgl. J. 1883. 219)[2]), — Ch. A. Schäffer[3]) bespricht die Tantalite, welche die Zinnerze in Black Hills begleiten.

Zinn wurde zwar schon zu Humboldt's Zeit in Mexiko gewonnen; die dortigen Zinnerzlagerstätten werden aber erst jetzt von J. L. Kleinschmidt[4]) näher besprochen. Zinnerze finden sich in der Nähe von Durango an verschiedenen Orten, ein wenige Zoll mächtiger Gang sogar ganz in der Nähe der Stadt, südwestlich von dem Cerro Mercado, viel-

1) Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1883 S. 654.
2) Engineering Mining Journ. 36 S. 273.
3) Engineering Mining Journ. 38 S. 285.
4) Berg- und hüttenm. Zeit. 1883 S. 109.

leicht dem grössten Eisensteinvorkommen der Welt. In der Sierra de Catatlan, nordwestlich von Durango, ist ein grosses Gebiet des Quarzporphyrs von zahlreichen, nur 2 bis 5 Centim. mächtigen Zinnerzgängen durchschnitten. Von dieser stammen unzweifelhaft die Zinnseifen, welche sich in fast allen Thälern dieses Hochgebirges finden. Das daraus erhaltene Waschzinn besteht aus Zinnoxyd, enthält aber meist Eisenoxyd, Arsen und Molybdän. Der mächtigste Gang, 1 bis 2 Meter, ist der Diabolo, welcher wesentlich aus arsenigsaurem Zinnoxyde besteht, während das Zinnerz im Gange von San Antonio molybdänsaures Zinnoxyd ist.

M. Weber[1]) macht (geschichtliche) Bemerkungen über die Zinnindustrie Englands.

Nach C. A. Faure in Paris (Engl. P. 1882. Nr. 6058) sollen zur Herstellung von Natrium die betreffenden Stoffe in senkrechte Retorten gefüllt und diese von aussen möglichst hoch erhitzt werden, wobei die Temperatur der Mischung noch durch Elektricität gesteigert wird. Gleichzeitig soll Wasserstoff eingeleitet werden, oder Stickstoff, wenn man Alkalicyanide gewinnen will.

M. Websky[2]) fand in einem wesentlich aus Zink haltigem Bleivanadat bestehenden Minerale von der Grube Aquadita, Laplata, ein dem Vanadin ähnliches Element, welches Verfasser „Idunium“ nennt. Wird die Vanadinsäure als vanadinsaures Ammonium in Salmiaklösung abgeschieden, so hinterbleibt etwa vorhandene Idunsäure in der Mutterlauge, welche sich bei Zusatz von etwas Schwefelammon röthet und dann rothes Idunoxyd ausscheidet.

W. F. Bowron[3]) beschreibt die Verarbeitung der Titanerze.

L. Dudley[4]) empfiehlt das Verfahren von Holland (vgl. J. 1872. 177) zur Verarbeitung von Iridium.

Metalllegirungen und schützende Ueberzüge auf Metalle.

Münzenabnutzung[5]). Von unseren Zwanzigmarkstücken sollen $69^3/_4$ und von den Zehnmarkstücken $139^1/_2$ gesetzmässig 500 Grm. Feingold enthalten. Hieraus ergibt sich ein Feingoldgehalt von 7,1684 bezieh. 3,5842 Grm. und, da der Kupferzusatz $^1/_9$ des Goldes beträgt, ein Bruttogewicht von 7,9649 Grm. für ein Zwanzigmarkstück und von 3,9763 Grm. für ein Zehnmarkstück. Bei der Fabrikation der Münzen ist es bekanntermaassen unmöglich, dieses Gewicht absolut genau einzuhalten, und deshalb wurde für das Bruttogewicht eine Toleranz eingeführt, wonach das Gewicht der genannten Münzen schwanken darf zwi-

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1884 S. 155.
2) Sitzungsber. der Berliner Akademie 1884 S. 331.
3) Iron 22 S. 62.
4) Journ. Frankl. Inst. 1884 II S. *35; Engineering Mining Journ. 37 S. 157; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 355.
5) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1884 S. 99.

schen 7,9450 und 7,9848 Grm. bezieh. 3,9725 und 3,9924 Grm. Die Münzen verlieren nun aber im Verkehre an Gewicht und es ist deshalb noch eine Grenze festgestellt, bis zu welcher die Gewichtsabnahme stattfinden darf, ohne dass die Münzen ungültig werden. Bei Goldmünzen ist diese Differenz auf $^1/_{200}$ festgesetzt, so dass demnach die Grenze des Passirgewichtes für die Zwanzigmarkstücke 7,9251 und für die Zehnmarkstücke 3,9625 Grm. beträgt. Goldmünzen, welche dieses Passirgewicht nicht erreichen und an den Reichskassen, Banken u. s. w. noch angenommen worden sind, werden auf Rechnung des Reiches eingeschmolzen. Wegen der hierdurch erwachsenen Unkosten und Verluste ist es von grossem Belange zu wissen, wie viel Zeit eine Münze in Umlauf sein kann, bis ihr Gewicht unter das Passirgewicht gesunken ist, und wie sich diese Abnutzung auf die Zeit vertheilt. — Nun wurde im Jahre 1882 in amerikanischen Zeitungen behauptet, dass nach Untersuchungen zu Boston auf 7 Millionen Dollars sich der jährliche Verlust auf 15 000 Dollars, also auf ungefähr 2 pro Mille beziffere. Um dieselbe Zeit veröffentlichte Martin Untersuchungen mit englischen Goldmünzen. Er hatte an die Banken, Eisenbahnverwaltungen, Postämter und an grössere Geschäftshäuser eigene Fragebögen versendet und in Antwort darauf 1092 Nachweise erhalten, welche sich auf 105 364 Sovereigns und 145 743 Halbsovereigns bezogen, die ohne absichtliche Auswahl dem Verkehre entnommen und sodann auf die Umlaufszeit sowie den Gewichtsverlust untersucht waren. Diese Erhebungen ergaben als durchschnittliche jährliche Abnutzung bei den Sovereigns 0,4325 und bei den Halbsovereigns 0,4379 Grän für das Stück, wenn als Normalgewicht für die erste Münze 123,27447 und die zweite 61,63723 Grän angenommen wird. Es beziffert sich daher der Verlust bei den Sovereigns in 15 und bei den Halbsovereigns in 8 Jahren über $^1/_2$ Proc. von dem gesetzlichen Gewichte. Würde man, bemerkt Martin (1882), von den vor 1870 geprägten Goldmünzen 100 000 Sovereigns (2 Mill. Mark) bei der Bank einzahlen, so betrüge der Verlust 637 Pfund Sterling 8 Schilling (12 748 Mark) und bei ebenso viel Halbsovereigns 480 Pfund Sterling 16 Schilling (9616 Mark). Da diese englischen Goldmünzen mit unseren deutschen beinahe in jeder Beziehung übereinstimmen, so lag die Befürchtung nahe, dass auch die deutschen Goldmünzen einen gleichen Verlust durch Abnutzung erfahren würden. Veranlassung zu dieser Befürchtung gaben natürlich zunächst frühere Wahrnehmungen, unter welchen die von dem Londoner Münzmeister J. Herschel am wichtigsten erscheinen. In dem hierauf bezüglichen Berichte wird nämlich angegeben, dass in England etwa von 9 bis 12 Millionen Sovereigns, welche durch die englische Bank gehen, 200 000 bis 300 000 als nicht vollwichtig ausgeschossen werden und dass man im grossen Ganzen 3 Proc. von den in Umlauf befindlichen Goldmünzen einziehen müsse, woraus sich zugleich $33^1/_3$ Jahr als Umlaufszeit ergibt. — Um nun die für unser deutsches Münzwesen wichtigen Zahlen und Anhaltspunkte zu gewinnen, hat Soetbeer Untersuchungen veranlasst,

aus welchen die Abnutzung unserer Goldmünzen nach 10jährigem Bestande unserer Münzgesetzgebung sich herleiten lässt. So erfolgte im Juli 1881 auf der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. eine genaue Wägung von 10 Posten von je 1000 Stück deutschen Doppelkronen, welche ein Durchschnittsgewicht von 7,9576 Kilogrm. ergab. Da aber das gesetzliche Gewicht 7,96495 Kilogrm. beträgt, so erweist diese Untersuchung eine Differenz von 0,00735 Kilogrm. oder 74 Grm., im Werthe von 185,81 Mark, also 0,929 pro Mille. Um nun die jährliche Abnutzung kennen zu lernen, hätte die Umlaufszeit der gewogenen Münzen angegeben werden müssen. Da dies bei den gewogenen Münzen nicht thunlich war, so musste man nach den jährlichen Ausprägungen und anderen in Betracht kommenden Umständen die wahrscheinliche Umlaufszeit berechnen und fand, dass diese etwa $6^1/_2$ Jahre betrage, wonach dann die jährliche Abnutzung 0,143, also noch nicht ganz $^1/_7$ pro Mille betragen würde. Auf Soetbeer's Veranlassung wurde ferner an einer anderen Stelle eine genaue Gewichtsermittelung der im gewöhnlichen Verkehre 1881 umlaufenden deutschen Goldmünzen vorgenommen und zwar für Kronen und Doppelkronen, mit Angabe der Umlaufszeit. Das Durchschnittsgewicht der 5 Posten zu 1000 Stück betrug bei den Doppelkronen 7,9601 gegen 7,9650 Kilogrm. und bei den Kronen 3,9775 gegen 3,9825 Kilogrm., mithin die Abnutzung 4,90 Grm. (12,30 Mark) bei den Doppelkronen und 5,0 Grm. (12,55 Mark) bei den Kronen, oder nach dem Werthe 0,61 bezieh. 1,26 pro Mille. Die durchschnittliche Umlaufszeit der in Betracht gezogenen 5000 Doppelkronen und 5000 Kronen war für erstere 6,79 und für letztere 6,17 Jahre, wonach sich endlich als durchschnittliche jährliche Abnutzung für je 1000 Doppelkronen 0,72 Grm. und für 1000 Kronen 0,81 Grm. oder nach dem Werthe 0,0904 und 0,2026 pro Mille ergibt. Man sieht zugleich, dass dieses Resultat sehr gut zu den in Frankfurt gewonnenen stimmt. Ferner folgt aus diesen Untersuchungen, dass durchschnittlich unsere Doppelkronen 50 und unsere Kronen etwa 25 Jahre im Umlaufe verbleiben können, bevor ihr Gewicht unter das Passirgewicht sinkt. Für das deutsche Reich erwächst aus dem regelmässigen Einziehen unterwichtiger Goldmünzen jährlich keine grössere Ausgabe als etwa 120 000 Mark [1]).

Auf der Oberfläche von Geldmünzen finden sich nach P. F. Reinsch [2]) zahlreiche Bakterien und mikroskopische Algen, und zwar stabförmige Bakterien mit oscillirender (Vibrio) und spiraliger Bewegung (Spirillum) und kugelförmige Bakterien mit der eigenthümlich tanzend oscillirenden Bewegung. Bisweilen kommen alle diese Bakterienformen auf einer Münze zusammen vor. In den meisten Fällen findet man auf einer Münze vorwiegend kugelförmige, auf einer anderen mehr stabförmige Bakterien; die ersteren machen jedoch auf allen Münzen die

1) Vgl. Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 532.
2) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 545.

Hauptmasse des Antheiles an Bakterien in der Zusammensetzung der Geldinkrustation aus. Spirillum findet sich seltener, jedoch bei eifrigerem Suchen gewiss auch auf sehr vielen Münzen. Von Bacillus finden sich 4- bis 12gliedrige Stäbchen von 0,0055 bis 0,0077 Millim. Länge wohl auf allen Silber-, Kupfer- und Bronzemünzen. Die äussersten Gliederchen des Stäbchens zeigen sich gewöhnlich kopfförmig verdickt. Die selbstbewegliche Eigenschaft der bakteroiden Körper in dem Gemenge erlischt sofort, wenn man an den Rand des Deckgläschens einen Tropfen Jodlösung oder concentrirtes Glycerin bringt. Diese Beobachtung ist für die öffentliche Gesundheitspflege bemerkenswerth; ferner ist es sehr wahrscheinlich, dass den Organismen ein Antheil an dem Erosionsprocesse der Oberfläche umlaufender Münzen zuzuschreiben ist. Die Mittel, welche anzuwenden wären, um den Einflüssen der in den Geldinkrustationen vorkommenden Organismen nach diesen beiden Richtungen hin entgegenzutreten, wären sehr einfach folgende: Die Münzen nach einer Reihe von Jahren des Umlaufes mittels kochender schwacher Aetzkalilauge völlig von der Inkrustation zu reinigen. Auf diese Weise würde es auch gelingen, einen Theil des durch die Erosion der Oberfläche abfallenden Silbers zu gewinnen.

Das an Ferd. Wagner in Pforzheim (*D. R. P. Nr. 24 493) patentirte Verfahren zur Herstellung von Mosaikgold- und Mosaikgolddoublée-Blech besteht darin, dass sogen. Galerien (das sind ausgehauene oder durchbrochene Gold- oder Silberbleche) in verschiedenen Farben entweder einfach oder, um mehrere Farben zu erzielen, mehrfach neben oder auf einander auf eine Platte von andersfarbigem Golde, Golddoublée oder Silber gelegt, dieselbe in glühendem Zustande durch blossen Druck und ohne Löthung zu einer compakten Masse verbunden und die unteren Farben durch nachfolgendes Walzen nach der Zeichnung der Galerien glatt an die Oberfläche des Bleches befördert wurden, wodurch dann Mosaik in verschiedenen Goldfarben und Figuren entstehen.

L. Weiller in Paris (D. R. P. Nr. 27 570) stellt zuerst Legirungen von Natrium mit Kupfer, Zinn oder Bronze her und schmilzt diese mit Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium oder mit Gemischen aus Kupfer, Zinn oder Bronze mit Natrium und Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium zusammen. Durch die Einwirkung des Natriums der Kupfer-, Zinn- oder Bronze-Natriumlegirung auf Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium entsteht freies Silicium, welches sich im Augenblicke der Entstehung mit dem Kupfer, dem Zinne oder der Bronze legirt.

Wird nach J. Whiting in Manchester (D. R. P. Nr. 22 701) Bronze- oder Messingdraht in eine Lösung von 0,125 bis 5 Proc. Phosphor in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Olivenöl, 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure und 85 bis 95 Proc. Wasser gelegt, so nimmt das Metall angeblich Phosphor auf. Man zieht den Draht alsdann um eine Nummer feiner und bringt ihn in eine geschlossene Retorte o. dgl., deren Boden mit einer dünnen Schicht Phosphor versehen ist, so dass die ent-

wickelten Phosphordämpfe über den Draht streichen. Hierauf wird derselbe in Holzkohle gepackt, diese entzündet und der Draht eine Zeit lang in der Hülse gehalten, so dass er erweicht und um eine weitere Nummer feiner gezogen werden kann. Diese Behandlung wird abwechselnd so lange wiederholt, bis der Draht die gewünschte Feinheit besitzt. Der auf diese Weise phosphorisirte Draht soll eine grössere Widerstandsfähigkeit besitzen, eine höhere Politur annehmen und dem Corrodiren nicht unterworfen sein.

Das Bayerische Gewerbemuseum in Nürnberg[1]) besitzt 18 Platten japanischer Bronzen aus Kioto, welche sich durch mannigfaltige Oberflächenbehandlung und Schönheit der Metallfärbung auszeichnen. Nach G. Marquard bestehen diese Platten aus 5 verschiedenen Legirungen, welche durch ein gleichartiges Merkzeichen auf der Stirnseite kenntlich gemacht sind. Die Legirungen besitzen nach ihrem Farbenübergange vom Messing zum reinen Kupfer geordnet folgende Zusammensetzung:

		Kupfer	Zinn	Blei	Zink	Eisen	Arsen
1) Messing		73,28	—	0,79	25,71	Spur	Spur
2) ○	Marke der Legirung	72,60	4,0	11,74	11,48	0,21	"
3) ○○	Marke der Legirung	75,43	3,18	15,07	5,64	0,45	"
4) (	Marke der Legirung	82,17	3,96	13,34	0,28	0,24	"

5) Kupfer (Spuren von Blei und Eisen enthaltend).

Der hohe Bleigehalt der Legirungen wird theils die mechanische Bearbeitung des Gusses, theils aber auch die Färbung mit chemischen Mitteln erleichtern.

A. Arche und C. Hassack[2]) untersuchten drei indische Bronzen und deren Patina, und zwar zwei Trommeln *A* und *B* und Flickmaterial der letzteren:

	A	B	Flickmaterial
Cu	60,82	70,79	68,78
Pb	15,68	14,25	17,55
Sn	10,88	4,90	6,88
Sb	1,16	3,21	—
As	Spur	0,79	—
Fe	0,91	0,30	0,85
CaO	0,38	0,12	Spur
SiO_2	1,13	1,26	0,29
S	1,37	2,20	1,49
C	1,05	0,94	0,70
H_2O	2,92	0,89	1,89
O	3,13	—	0,66
	99,43	99,65	99,09

Diese Zahlen werden zur Vergleichung der Zusammensetzung dieser Bronzen unter einander und mit anderen geeigneter, wenn man die minder wesentlichen Bestandtheile weglässt, die Summe der anderen gleich 100

1) Dessen Mittheil. 1884 S. 121.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 514.

setzt und den Procentgehalt an den wichtigeren Metallen und an Schwefel neuerdings berechnet. Auf diese Weise erhält man folgende Verhältnisse:

	A	B	Flickmaterial
Cu . . .	66,97	73,40	71,98
Pb . . .	17,27	14,77	18,37
Sn . . .	11,98	5,09	7,20
Sb . . .	1,28	3,33	—
As . . .	Spur	0,82	—
Fe . . .	1,00	0,31	0,89
S	1,50	2,28	1,56
	100,00	100,00	100,00

Die Patina der Trommel *A* war schön grün und bildete eine hinreichend dicke Schicht, um in kleinen Stückchen abgesprengt werden zu können. Auch die Trommel *B* war an der Aussenseite mit einer schön grünen Patina bedeckt. Da von derselben aber, um das schöne Aussehen des Gefässes nicht zu beschädigen, nichts herabgenommen werden sollte, so blieb zur Analyse nur eine graubraune Substanz übrig, welche die Innenseite in ziemlich dicker Schicht überzog und sich leicht abbröckeln liess. Wie die Analyse ergab, bestand dieser Ueberzug nicht nur aus Oxydationsprodukten der Legirung, sondern zum grösseren Theile aus beigemengten Erdtheilchen. Das Flickmaterial war beiderseits von einer graugrünen Patina überzogen.

Patina	A	B	Flickmaterial
CuO	28,08	11,00	26,11
PbO	4,95	0,59	12,98
SnO_2	0,45	0,05	10,52
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ . .	2,82	1,11	4,46
CaO	1,19	0,31	5,66
MgO	Spur	Spur	0,27
SiO_2 u. Unlösliches	45,29	77,51	15,24
SO_3	Spur	Spur	0,97
CO_2	6,33	1,60	5,14
C	2,16	0,75	3,88
Hydratwasser . .	4,27	1,90	6,15
Wasser	3,92	3,18	7,04
	99,46	98,00	98,42

Die gefundenen Mengen von Kupferoxyd, Bleioxyd und Kohlensäure gestatten nun die Annahme folgender basischer Carbonate in den 3 Patinasorten:

Patina A. Die Ziffern der Analyse stimmen auf ein Kupfercarbonat, $CuCO_3.2CuO_2H_2$, und auf ein Bleicarbonat von der Zusammensetzung des gewöhnlichen Bleiweiss, $2PbCO_3.PbO_2H_2$:

28,08 CuO brauchen für	$CuCO_3.2CuO_2H_2$	. .	5,35 CO_2
4,95 PbO „ „	$2PbCO_3.PbO_2H_2$	. .	0,65
	Summe	. . .	6,00 CO_2
	Gefunden	. .	6,33 CO_2

Die Patina B enthält ein an Kohlensäure ärmeres Kupfercarbonat und dasselbe Bleicarbonat wie die Patina A:

11,00 CuO brauchen für $CuCO_3.3CuO_2H_2$	. .	1,53 CO_2
0,59 PbO „ „ $2PbCO_3.PbO_2H_2$	. .	0,08
Summe	. . .	1,61 CO_2
Gefunden	. .	1,60 CO_2

Die Patina des Flickmaterials enthält dieselben Carbonate wie B:

26,11 CuO brauchen für $CuCO_3.3CuO_2H_2$	. .	3,63 CO_2
12,98 PbO „ „ $2PbCO_3.PbO_2H_2$	. .	1,70
Summe	. . .	5,33 CO_2
Gefunden	. .	5,14 CO_2

Wenn nun nur die wesentlichen Bestandtheile jeder Patina, also das Zinnoxydhydrat und die basischen Carbonate, herausgehoben und auf 100 berechnet werden, so ergibt sich die Zusammensetzung der reinen, durch keinerlei Beimengungen verunreinigten 3 Patinaproben folgendermaassen:

	Patina A
$CuCO_3.2CuO_2H_2$	85,83
$2PbCO_3.PbO_2H_2$	13,01
SnO_3H_2	1,16
	100,00

	Patina B	Patina des Flickmaterials
$CuCO_3.3CuO_2H_2$	95,11	56,08
$2PbCO_3.PbO_2H_2$	4,49	24,62
SnO_3H_2	0,40	19,30
	100,00	100,00

Nach E. Steiner[1]) ist zur Erzielung einer guten Naturpatina eine möglichst rein und sorgfältig erhaltene Gusshaut erforderlich. Patina findet man daher nur auf getriebenen oder in Wachsformen gegossenen, gering oder gar nicht auf ciselirten Gussstücken. Die neuere Bronzetechnik macht den Fehler, dass die Gussformen theils zu porös sind, theils zu viel Nähte haben. Je feiner der Formsand, je weniger Nähte vorhanden und daher wegzunehmen sind, desto weniger wird die Patinabildung unterbrochen: Patina und Sandform vertragen sich nicht. Der Beginn der Patinabildung trifft mit dem Erkalten des geschmolzenen Metalles zusammen und ist mikroskopisch sofort zu unterscheiden. Je strengflüssiger die Legirung des Metalles ist, je mehr wird dieselbe eine Naturpatina unterstützen, weshalb man häufig und mit vollem Rechte edle Metalle, besonders Silber, beimischt. Je weiter man das Metall der Gusshaut beraubt, desto weicher wird das Metall bis zu seiner Mitte; von hier ab nimmt dasselbe in der gleichen Reihenfolge wieder an Härte zu bis zur anderen Oberfläche. Das Verfahren des Sandformgusses ist somit ein Frevel gegen den Künstler, welchem das vorzüglichste Modell durch das unberechenbare Abfeilen völlig vernichtet werden kann, und verhindert die Patina. Es sind deshalb schon mehrfache Bemühungen gemacht worden, eine Giesserei wieder einzurichten, welche in Wachsformen giessen kann. Seit dem „Grossen Kurfürsten“ ist in Berlin der-

1) Metallarbeiter 1884 S. 34.

art nicht mehr gegossen worden. Das vorherige Schwarzwerden ist in jedem Klima, unter allen Verhältnissen stets dasselbe gewesen und es ist gleichfalls fehlerhaft, die Bildwerke mit Säuren davon zu befreien. Ein einfaches Abseifen, um den Staub zu verdrängen, und sorgfältiges Abtrocknen ist nach Steiner das einfachste Verfahren, wenn man Patina gewinnen will.

Prof. A. Bauer[1]) gibt in den Mittheilungen des österreichischen Museums einen Bericht über die Reinigung des Ressel-Erzbildes, welche nach seinen Vorschlägen im Auftrage des Ausschusses für die Reinigung der öffentlichen plastischen Denkmäler Wiens von A. Schroth ausgeführt wurde. Durch eine gründliche Einseifung und Waschung erreichte man jedoch nur ein gleichartiges Aussehen des schwarzen Ueberzuges, dessen unschönes, mattes Aussehen auch durch Abreibungen mit öligen und trockenen Flanelltüchern nicht wesentlich geändert wurde. — J. v. Falke bemerkt hierzu, die Ursache dieser rauhen Kruste sei lediglich die ungenügende oder rauhe Ciselirung oder gar die Belassung der Gusshaut. Die rauhe Oberfläche hält den Schmutz, welcher sich in den kleinen Vertiefungen festsetzt; das rauhe Korn verhindert den Spiegelglanz, indem es denselben in ein Durcheinander zahlloser kleiner Lichter und Schatten verwandelt, welche nur eine matte Wirkung machen können und zuletzt das mulmige, zerriebene Ansehen gewinnen, sobald Luft und Feuchtigkeit in dieselben eindringen. Ist dagegen die Oberfläche glatt und eben, so ist diese glänzend, stösst den Schmutz von selbst ab und ist fester, undurchdringlicher der Feuchtigkeit gegenüber, so dass der Process der Veränderung der Oberfläche in eine Patina langsamer vor sich geht. Eine glatte Oberfläche gibt gute, rauhe Fläche, aber gibt schlechte Patina (vgl. dagegen J. 1882. 198). — Nach v. Falke lässt sich der schlechte Zustand unserer heutigen Erzdenkmäler nur dadurch verbessern, dass man die Oberfläche in den Zustand versetzt, welchen sie von Anfang an hätte haben sollen und nicht erhalten hat. Man muss also den rauhen, „mulmigen“ Zustand in einen glatten und festen verwandeln. Dies kann oder könnte durch fortwährende oder häufig wiederholte Reibungen geschehen, welche langsam zwar, aber doch mit der Zeit eine Glätte herbeiführen. Was freilich das Oel dabei thun soll, welches Prof. Bauer anwendet, ist nach v. Falke nicht klar; es erscheint vielmehr hindernd, wenn es nicht durchaus rein wieder abgerieben wird, weil es ja dann nur Staub und Schmutz festhalten wird. Es können ferner mechanische Mittel angewendet werden, wie sie zur Ciselirung gehören, so dass eben nachträglich geschieht, was gleich hätte geschehen sollen. Man könnte allenfalls auch an eine künstliche Patinirung denken, wie sie den Alten und den Meistern der Renaissance auch nicht unbekannt gewesen ist; allein dieser müsste doch immer erst die Glättung vorangehen, sonst würde sie auch nur einem Oelfarbenanstriche gleichen.

1) Metallarbeiter 1884 S. 239.

Zur Nachahmung der Patina hat E. Donath[1]) die Stücke zuerst mit einer starken Lösung von kohlensaurem Ammoniak möglichst dünn und gleichmässig überpinselt, wobei nach mehrmaliger Wiederholung alsbald genügend starke blaugrüne Ueberzüge sich bildeten. Nun wurde eine Mischung von Oelsäure und Eisessig, welches zugleich ölsaures Kupferoxyd gelöst enthält, gelinde erwärmt, um sie möglichst dünnflüssig zu erhalten, und ebenfalls mittels eines Pinsels sorgfältig und möglichst dünn auf die erwähnten Stücke aufgetragen. Durch Aufstellen der letzteren an einen mässig warmen Ort wurde deren Oberfläche binnen wenigen Tagen trocken und hatten zugleich die Ueberzüge eine mehr dunkelgrüne Färbung und eine glattere Oberfläche erhalten. Die Färbung war abhängig von dem Verhältnisse der Stärke der Schichten, welche durch die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak einerseits und durch die mit der ölsauren Mischung andererseits erzielt wurden. Beim Ueberwiegen der ersteren sind die schliesslich erhaltenen Ueberzüge mehr hellgrün, der Malachitfärbung gleichkommend, im entgegengesetzten Falle, beim Ueberwiegen des ölsauren Kupferoxydes, mehr dunkelgrün.

Die festesten Bronzen bestehen nach den umfassenden Versuchen von E. H. Jobbins[2]) aus 56 Th. Kupfer, 42 Th. Zink und 2 Th. Zinn, oder 57 Th. Kupfer, 42 Th. Zink und 1 Th. Zinn.

E. Reyer[3]) bespricht die Kupferlegirungen, ihre Darstellung und Verwendung bei den Völkern des Alterthums.

Th. Shaw in Newyork (Amer. P. Nr. 303 236) will zur Herstellung einer Legirung in schmelzendes Kupfer 0,4 bis 5 Proc. Aluminium und dann 0,05 bis 1 Proc. Phosphor eintragen.

Die Fonderie de Nickel et méteaux blancs in Paris (D. R. P. Nr. 29 547) will zur direkten Gewinnung von schmiedbarem Ferronickel und Ferrokobalt die Erze entweder direkt verwenden oder zunächst durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen von Nickelkobalt und Chromerzen ein für das jedesmalige Endresultat besonders geeignetes Ausgangsprodukt herstellen. Bei dem Zusammenschmelzen dieser Erze darf jedoch derjenige Hitzegrad, bei welchem ein Abscheiden des Eisens eintreten würde, nicht ganz erreicht werden. Dieses Schmelzprodukt bezieh. die Rohsteine selbst werden in einem geeigneten Tiegel oder Ofen mit Ferrocyankalium und Mangansuperoxyd zusammengeschmolzen; beim Abstich wird dann noch eine geringe Menge Aluminium hinzugefügt. Je nach der Beschaffenheit, welche für das Endprodukt angestrebt wird, und je nach dem ursprünglichen Eisengehalt der Erze kann von vorn herein eine grössere oder geringere Menge von Schmied- oder Gusseisen zugesetzt und dadurch ein mehr oder minder weiches und schmiedbares bezieh. auch ein härteres Produkt erzielt werden. — Verwendet man z. B. eine Legirung von 70 Proc. Nickel

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 376.
2) Journ. Frankl. Inst. 117 S. 184 u. 260; Dingl. polyt. Journ. 254 S. 377.
3) Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 569.

und 30 Proc. Eisen mit ganz geringem Schwefelgehalt, so nimmt man für die Schmelzmasse 71,9 Th. Nickelschmelze, 12 Th. Mangansuperoxyd, 16 Th. Ferrocyankalium und 0,1 Th. Aluminium. — Benutzt man dagegen einen Nickelrohstein von etwa nur 25 Proc. Reingehalt mit 64 Proc. Eisen und 11 Proc. sonstigen Beimischungen, so stellt man das Schmelzgut am geeignetsten etwa aus 82 Th. Nickelschmelze, 8 Th. Mangansuperoxyd und 10 Th. Ferrocyankalium zusammen. — Die so gewonnenen Legirungen sollen sich durch vollkommene Schmiedbarkeit und besonders auch dadurch auszeichnen, dass sie diese Eigenschaft selbst nach einem zweiten Umschmelzen vollständig behalten und somit einerseits gleich schmiedbare Barren erzeugt und andererseits alle Abgänge und misslungenen Arbeits- bezieh. Giessstücke wieder verwerthet werden können (vgl. S. 153).

Nach E. Levoir[1]) haben die Nickellegirungen, welche in Frankreich Maillechort genannt werden, folgende Zusammensetzung:

Reines Nickel	15	20	25	30
Kupfer	65	60	60	55
Zink	20	20	15	15
	100	100	100	100

Um Eisen mit Blei zu überziehen, wird dasselbe nach J. A. Graham in London (D. R. P. Nr. 23 718) von Oxyd befreit, dann in eine Heizkammer gebracht oder von unten erhitzt. Nun wird die zu überziehende Fläche mit einer starken Chlorzinklösung bedeckt, das Eisen etwas über den Schmelzpunkt des Bleies erhitzt, geschmolzenes Blei auf die zu überziehende Fläche ausgegossen und die Temperatur so lange gleichmässig erhalten, bis die Chlorverbindungen aufhören, nach oben zu strömen. Dieselben sind auf der Fläche in Form von Schaum sichtbar. Diese Operation kann durch passendes Rühren des geschmolzenen Bleies beschleunigt werden. Nun lässt man das Stück Eisen abkühlen, wobei das Blei erstarrt und fest mit der Fläche des Eisens verbunden ist. Die Fläche des Bleies wird gewaschen, um die Chloride zu entfernen, und das überzogene Metall durch Walzen gezogen.

Plattirtes Eisenblech empfiehlt C. Hägele in Geislingen (D. R. P. Nr. 24 102) als Ersatz für Messingblech. Die zur Plattirung geeigneten Legirungen bestehen aus 82 bis 95 Proc. Kupfer und 5 bis 18 Proc. Zink, oder 75 bis 85 Proc. Kupfer, 15 bis 5 Proc. Zink und 20 bis 5 Proc. Nickel. Bei Rothglühhitze walzbares Neusilber erhält man durch Herstellung von Legirungen, welche möglichst nahe der Zusammensetzung Cu_5Zn_4Ni = 50 Proc. Kupfer, 41 Proc. Zink und 9 Proc. Nickel entsprechen. Dieses Neusilber eignet sich jedoch ebenso wie das schmiedbare Messing von etwa 50 Proc. Kupfer und 42 Proc. Zink wegen des lebhaften Entweichens von Zink bei der Schweisstemperatur wenig zum Plattiren mit Eisen, eher dagegen zur Plattirung

1) Armengaud Public. industr. 1884 S. 82.

mit Kupfer als solchem oder mit Kupfer als Zwischenlage bei Combinationen mit Eisen, wegen Aufnahme der Zinkdämpfe durch das Kupfer. Das gewöhnliche Messing und Neusilber eignet sich zum Plattiren nicht; dagegen Kupferzinn mit bis zu etwa 12 Proc. Zinn bei Anwendung einer Zwischenlage von Kupfer, ferner Aluminiumbronze mit bis zu etwa 15 Proc. Aluminium. — Die Herstellung von plattirten Platten, Stäben u. dergl. geschieht, indem man die Unterlagsplatten, Stäbe u. dergl. wie die Auflagerbleche auf den Schweissflächen sorgfältig reinigt, zum Luftabschluss möglichst dicht auf einander legt, die Auflagebleche durch Umbiegen an den Kanten befestigt, die Packete im reducirenden Feuer zur Rothglühhitze bringt und durch Pressen, Walzen oder Ziehen vereinigt. Zur Herstellung von Tafeln walzt man die Unterlagsplatten, presst die Auflagebleche in Form von Kapseln oder Deckeln in Stanzen von entsprechender Grösse und drückt die Ränder durch Hand- oder Maschinenarbeit an. Umgelegte Ränder, welche nicht anschweissen sollen, bestreicht man mit Leimwasser, in welchem geschlemmte Kreide suspendirt ist. Das Schweissen gelingt ohne Schweiss- und Löthmittel. Die erwähnten Combinationen plattirt man mit edlen Metallen und deren walzbaren Legirungen entweder nach vorangegangener oder mit gleichzeitiger Schweissung, indem man die mit Edelmetall zu plattirende Fläche mit einer Paste von Chlorsilber, Weinstein und Kochsalz anreibt, wodurch sich eine Silberfläche bildet, auf der man das Edelmetallblech ausbreitet.

Zur Plattirung von Zink werden die gereinigten Gegenstände 24 Stunden lang in ein Bad gehängt, welches dadurch hergestellt wird, dass man concentrirte wässrige Kupfersulfatlösung mit so viel Cyankalium versetzt, dass der anfangs entstehende Niederschlag sich gelöst hat, worauf die Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ ihres Volumens Ammoniak vermischt und mit Wasser verdünnt wird, bis ihre Dichte schliesslich 8° Bé. beträgt. Handelt es sich um Messingplattirung, so bedient man sich an Stelle des Kupfersulfats eines Gemisches von Kupfersulfat und Zinksulfat, während man bei Anwendung von Chlorzinn und Chlorkupfer einen Niederschlag erhält, der ganz das Aussehen der Bronze zeigt. Wo stärkere Plattirungen erforderlich sind, nimmt man den galvanischen Strom zu Hülfe; in diesem Falle müssen die angewandten Anoden dieselbe Zusammensetzung haben, wie der gewünschte Niederschlag [1]).

Während man anscheinend vergoldete Waaren mittels Probirsteines und Behandlung des erhaltenen Striches mit Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 spec. Gew. prüft, erkennt man leichte Vergoldung nach Finkener [2]) in folgender Weise: Man fasst den zu untersuchenden Gegenstand mit einer Federzange, spritzt denselben mit Alkohol und gleich hinterher mit Aether ab, legt die Probe eine Minute auf Fliesspapier und dann in ein durch Ausspülen mit Alkohol und Aether ge-

1) Techniker 1884 S. 66.
2) Mittheil. der kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1884 S. 104.

reinigtes, trockenes Reagensglas. Je nach dem Gewichte des Stückes, welches 0,1 bis 1,5 Grm. betragen mag, übergiesst man es mit 0,5 bis 10 Kubikcentim. chlorfreier Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. Bleibt die Säure klar, so lässt man das Stück sich auflösen; wird die Säure milchig, so giesst man dieselbe sofort in ein anderes, reines, trockenes Reagensglas. War das Stück vergoldet, so sieht man in der Flüssigkeit, besonders auf der Oberfläche und am Boden, Goldflitterchen. Die Reaction ist sehr empfindlich; dieselbe weist 0,01 Milligrm. Gold auf einer Fläche von 2 Quadratcentim. deutlich nach. — Versilberte Waaren geben beim Betupfen mit einer Mischung gleicher Theile Kaliumbichromat und reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. einen rothen Fleck. Zur Erkennung einer leichten Versilberung betupft man den mit Alkohol und Aether gereinigten Gegenstand mit einem Tropfen einer etwa 1,5procentigen Lösung von zweifach Schwefelnatrium. Nach einer Einwirkung von 10 Minuten spült man den Tropfen mit Wasser weg. Ist der Gegenstand versilbert, so hat der Tropfen einen vollen runden, stahlgrauen Fleck hervorgebracht. Andere weisse Metalle und Legirungen, mit Ausnahme des verquecksilberten Kupfers, zeigen bei gleicher Behandlung diese Erscheinung nicht; es tritt höchstens am Rande des Tropfens ein Ring auf. Das verquecksilberte Kupfer wird durch den Tropfen Schwefelnatrium schneller gefärbt und matter schwarz als Silber. Die Probe ist so empfindlich, dass der Fleck auch bei einer so dünnen Versilberung auftritt, dass diese die ursprüngliche Farbe des Gegenstandes durchscheinen lässt. Gelbes Schwefelammonium steht dem zweifach Schwefelnatrium nach, wegen seines Geruches und des weniger deutlichen Unterschiedes in der Einwirkung auf Metalle. Zur Bereitung des zweifach Schwefelnatriums werden 30 Grm. krystallisirtes Schwefelnatrium, 10 Kubikcentim. Wasser und 4,2 Grm. Schwefelblumen etwa 10 Minuten zum Kochen erhitzt und nach erfolgter Lösung des Schwefels bis zu 1 Liter verdünnt.

Zum Löthen von Zink, Kupfer, Messing u. dergl. wird nach Wachhausen und H. Schmahl in Coblenz (D. R. P. Nr. 26 239) das Loth mit einem Löthkolben übertragen, dessen Löthbahn mit Chlorblei in Berührung gebracht ist. Um Metalle mit Zinn, Zink oder Blei zu überziehen, schmilzt man das Chlorblei und das den Ueberzug abgebende Metall auf dem zu überziehenden Material selbst, oder man taucht das letztere nach einander in Chlorblei und Ueberzug, beide im geschmolzenen Zustande.

Damit Blei, Zinn, Zink u. s. w. auf anderen Metallen besser haften, will sie F. C. Clamer in Philadelphia (D. R. P. Nr. 27 158) schmelzen und mit Salmiak, Arsen, Phosphor und Borax mischen.

Nach E. Müller[1]) wird bei verzinktem Eisen- und Stahldraht die Stärke der Verzinkung entweder durch Auflösen der Schicht in Salzsäure geprüft, oder es wird eine bestimmte Anzahl Ein-

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 454.

tauchungen in Kupfervitriollösung von bestimmter Zeitdauer vorgeschrieben, welche der Draht auszuhalten hat, ohne Verkupferung zu zeigen. Die Normalvitriollösung besteht dabei aus 5 Th. Wasser und 1 Th. Kupfervitriol und jede Eintauchung hat die Dauer von 1 Minute. So werden z. B. für die deutschen Telegraphendrähte mindestens 5 Eintauchungen von je 1 Minute vorgeschrieben. Seit ungefähr 5 Jahren werden bei den Lieferbedingungen auch Verdrehungsproben verlangt, Biegeproben schon seit längerer Zeit. Für Stahlkabeldrähte wird gefordert: 53 Tonnen für 1 Quadratzoll englisch (83 Kilogrm.-Quadratmillim.) bei 1,5 Proc. Bruchdehnung und zweimaliger Biegung um einen Draht von denselben Abmessungen. Der Draht wird um einen gleich starken Schenkel gewickelt und muss das Wiedergeradestrecken vertragen, ohne zu brechen.

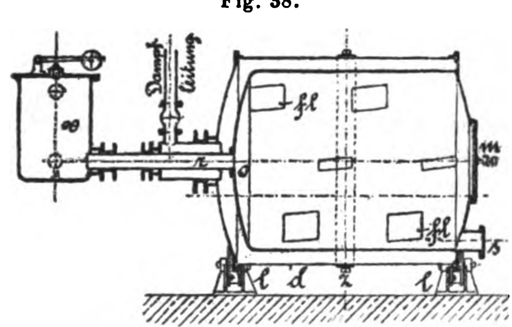
D. Grey in Wales, England (D. R. P. Nr. 27 757) will die Herstellungskosten des Weissbleches dadurch vermindern, dass er statt des bisher verwendeten Palmölbades Mischungen billigerer Oele nimmt.

Um marmorirtes Weissblech zu erzeugen, wird das Weissblech nach C. M. Habenicht in Newyork (Amerik. P. Nr. 300 599) erwärmt, so dass das Zinn schmilzt, dann durch Wasser gekühlt, nun mit Natronlauge und schliesslich mit Salpetersalzsäure gewaschen, um die Krystallisation sichtbar zu machen.

Die Verzinnungen in England und Frankreich werden seit einiger Zeit sehr mangelhaft ausgeführt, so dass sie bis 60 Proc. Blei enthalten [1]).

Zur Entzinnung von Metallabfällen will sie F. A. Reinecken in Eller (*D. R. P. Nr. 24 633) mit Bleioxyd haltiger Alkalilauge in völlig geschlossenen Gefässen behandeln (vgl. J. 1883. 230). Er verwendet dazu einen auf vier Rollen l (Fig. 38) ruhenden cylin-

Fig. 38.



drischen Topf von etwa 2 bis 2,5 Kubikmeter Inhalt. In dem nach einer Seite gelegenen Deckel desselben ist ein Mannloch m angebracht, welches luftdicht verschlossen werden kann. Ebenso befindet sich an

1) Eisenzeit. 1884 S. 171.

dieser Seite ein Stutzen *s*, durch den nach Beendigung eines Processes die Lauge abgedrückt wird. Der Boden des Topfes hat dem Mannloche gegenüber eine Oeffnung *o* von geringem Durchmesser, an die sich ein Rohr *r* dampfdicht anschliesst, um den in Betrieb sich bildenden Dampf sowie etwa mitgerissene Lauge in einen Behälter *v* zu führen. Die inneren Wandungen der Trommel sind mit Flügeln *fl* besetzt. Den Apparat umhüllt ein Dampfmantel *d*, dessen Umfang ein Zahnrad trägt. Der Apparat wird nach der Beschickung mit Abfällen, Natronlauge und Bleioxyd durch ein Vorgelege mittels des Zahnrades in eine umlaufende Bewegung versetzt, bald im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers, bald im umgekehrten. Hierbei heben die Flügel im Innern das Material in die Höhe und schütten es wieder ab, bald nach der einen, bald nach der anderen Seite. Dem Materiale wird so sehr häufig frische Berührung mit der Lauge gegeben, und es reibt sich der bei der chemischen Umsetzung sich bildende und auf dem Bleche sich niederschlagende Bleischlamm fortwährend ab. Wenn auf diese Weise das Blech entzinnt und die Lauge mit Zinn angereichert ist, so wird letztere durch den Stutzen und eine angeschraubte Bleirohrleitung vermittels eingeblasenen Dampfes in einen Behälter abgedrückt. Hier klärt sie sich, um darnach Weiterverarbeitung zu erfahren. Die Entfernung der im Topfe zurückgebliebenen Abfälle und des Bleischlammes geschieht selbstthätig, indem man in das Mannloch eine Rutsche stellt, so dass der Apparat sich drehen kann, ohne die Rutsche zu berühren. Man gibt dann dem Apparate Drehung in dem Sinne, dass seine Schaufeln nach aussen hin abschütten. Das herausbeförderte Blech gelangt sofort in eine gelochte Waschtrommel und wird durch Wasserspülung vom Bleischlamm getrennt. Um vom Bleche den geringen Rest des noch darauf verbliebenen mit dem Eisen legirten Zinns abzubringen, wird es in einer eben solchen Trommel einem in etwa 10 Minuten beendeten Nachprocesse unterworfen, nochmals mit Wasser gespült, und ist für den Verkauf bezieh. den Schweissofen u. s. w. fertig. Die geklärte Lauge wird entweder sofort zur Verarbeitung auf zinnsaures Natron eingedampft, oder man scheidet aus ihr mittels Kohlensäure das Zinnoxyd ab, lässt dieses von der Lauge absitzen und verwerthet es nach dem Auswaschen als solches oder reducirt es im Flammofen zu einem ausgezeichnet reinen Metall u. s. w. Die abgezogene Lauge von Natriumcarbonat wird durch Kochen mit dem bei der Kohlensäuredarstellung fallenden gebrannten Kalk wieder auf Natronlauge verarbeitet und geht in den Process zurück. Der Bleischlamm wird durch Glühen in Luft wieder in Bleioxyd übergeführt und erfährt gleichfalls Wiederverwendung zum Entzinnen[1]).

Nach E. Donath[2]) werden Weissblechabfälle in eisernen Kesseln mit concentrirter Natronlauge und gemahlenem Braunstein

---

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 226.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 206.

längere Zeit gekocht und wird schliesslich die Masse vollständig bis zum Teige eingedampft. Die durch Hinzufügen von Wasser erhaltene und nach vollständiger Klärung abgezogene oder filtrirte Lösung wird mit Essigsäure gerade bis zum Eintritte der sauren Reaction versetzt und zum Kochen gebracht, wobei sich sämmtliches Zinnoxyd ausscheidet. Eine weitere Verwerthung der Weissblechabfälle betrifft ihre Verwendung zur Erzeugung eines Berlinerblau von besonderer Schönheit und Lebhaftigkeit der Farbe. Bekanntlich ist auch das auf der Faser erzeugte Berlinerblau viel brillanter (Napoleonsblau), wenn der dabei verwendeten Eisenbeize Zinnsalz zugesetzt wurde. Es rührt dies nicht, wie dies mitunter [1]) angenommen wird, bloss von nachher ausfallendem Zinnsäurehydrat her, welches dem Berlinerblau beigemischt, dieses klarer und somit lebhafter erscheinen lässt, sondern das entstandene Ferrocyanzinn selbst bildet eine dem Berlinerblau ähnliche Verbindung von noch nicht genügend bekannter Zusammensetzung. Fällt man z. B. eine Lösung von Pinksalz mit gelbem Blutlaugensalze und versucht den bei gewöhnlicher Temperatur rein weissen Niederschlag am Filter mit kochendem Wasser zu waschen oder bei höherer Temperatur zu trocknen, so wird derselbe rasch unter Entwicklung von Blausäuregeruch durch die ganze Masse blau. Im Exsiccator getrocknet, schrumpft derselbe zu einer spröden, fast glasigen Masse zusammen, welches ein weisses Pulver gibt, das sich im Lichte aufbewahrt bald bläut.

E. Steiner [2]) gibt zahlreiche Vorschriften zum Färben der Metalle.

Die Zerstörung von Alterthümern aus Eisen führt E. Krause [3]) auf den Einfluss von Chlorverbindungen zurück. Das durch den Chlorgehalt des Bodens zuerst gebildete Eisenchlorür wird durch den aus der Luft hinzutretenden Sauerstoff höher oxydirt und durch Zwischenstufen in Eisenoxydhydrat bezieh. in basisches Eisenchloridsalz umgewandelt. Dieses Oxydsalz überträgt, indem es sich zu Oxydulsalz reducirt, Sauerstoff an das zunächstliegende Eisen und bewirkt schliesslich die Corrosion stärkerer Metallschichten. Dieser Process wiederholt sich bis zur Zerstörung des Gegenstandes. Das bisher übliche Tränken der Gegenstände mit Schellack, Kautschuklösung, Erdöl u. dergl. kann den beabsichtigten Zweck nicht erfüllen, wenn nicht die Eisenchlorürlösung, welche oft in kleinen Tropfen, sogen. Dunstperlen, an die Oberfläche tritt, entfernt wird. Krause empfiehlt daher die eisernen Alterthümer mit destillirtem Wasser zu behandeln, bis kein Eisen mehr in Lösung geht, dann zu trocknen und erforderlichenfalls mit Harzlösung zu tränken.

F. M. Lyte [4]) glaubt das Verrosten der Schiffsbleche durch galvanische Einwirkungen erklären bezieh. verhindern zu können.

---

1) Vgl. z. B. Muspratt's technische Chemie, 3. Auflage, Bd. 2 S. 1317.
2) Metallarbeiter 1884 S. 126 und 240.
3) Industriebl. 1884 S. 322.
4) Iron 24 S. 159.

Nach v. Fallot[1]) würden Eisentheile durch einen heissen Theeranstrich nicht etwa conservirt, sondern im Gegentheil angegriffen.

Bei Ausführung des Rostschutzverfahrens von Bower (J. 1882. 211) beträgt der tägliche Kohlenverbrauch in einem Ofen, dessen Heizkammer 4 Meter Länge bei 1,5 Meter Breite und Höhe hat, etwa 1 Tonne. Es werden aber auch Heizkammern bis zu 11 Meter Länge und 1,8 Meter Höhe und Breite ausgeführt. Das Verfahren eignet sich namentlich für Gusseisen, während der von Barff (vgl. J. 1880. 42) empfohlene Wasserdampf vortheilhaft für Schmiedeeisen verwendet wird. — Der Preis eines Ofens stellt sich auf etwa 10 000 Mark, kleinere Oefen kosten 5000 bis 6000 Mark. Das Gewicht eines Einsatzes ist von der Beschaffenheit der zu behandelnden Gegenstände abhängig und schwankt in den Grenzen von 300 bis 1200 Kilogrm., je nachdem dieselben leicht und sperrig oder voll sind, oder ein Aufeinanderschichten in grosser Zahl gestatten. In den beiden ersteren Fällen dauert eine Behandlung 3 bis $3^1/_2$ Stunden, so dass 6 Ladungen in 24 Stunden ein Ausbringen von 1300 Kilogrm. sogen. inoxydirter Waare ergeben, während in letzterem Falle die Dauer 5 bis $5^1/_2$ Stunden beträgt und in 4 Einsätzen etwa 4800 Kilogrm. für Ofen und Tag erzielt werden. Die Kosten für Löhne, Unterhaltung der Oefen und Amortisation bleiben hierbei stets gleich, während der Kohlenverbrauch in den ersten Fällen 600, im letzten 800 Kilogrm. für 24 Stunden beträgt. Unter Annahme eines Durchschnittsverbrauches von 700 Kilogrm. Kohlen ergibt sich folgende Kostenberechnung:

700 Kilogrm. Kohlen, 20 M. für 1 Tonne .	14 M.
Löhne	14
Zinsen und Amortisation	8
Zusammen	36 M.

Die Selbstkosten betragen demnach bei einem mittleren Ausbringen von 3 Tonnen in 24 Stunden 12 Mark für 1 Tonne gusseiserner Waaren. Die Inoxydation schmiedeiserner Stücke ergibt ein gleiches Ausbringen; sie erfordert aber mehr Kohlen. Bei einer Durchschnittsleistung von 3 Tonnen in 24 Stunden kostet daher die Behandlung von 1 Tonne Schmiedestücken nach dem Barff'schen Verfahren 14,70 Mark. — Dieses sogen. Inoxydiren des Eisens ist weit billiger als das Verzinken; die dünne Schicht von magnetischem Eisenoxyd ist gegen Säuren widerstandsfähiger als Zink. Ferner können die Oefen der Grösse der Gegenstände entsprechend hergestellt werden, während mit dieser die Schwierigkeit der Behandlung in dem Zinkbade wächst. Auch ist es schwierig, dieses stets gleichmässig flüssig zu erhalten und zu reinigen, wenn dasselbe grosse Abmessungen erhält. Die Ausbesserungen des eisernen Kessels und des Ofens verursachen oft empfindlich lange Betriebsstörungen. Zudem verursacht das Verzinken eine namentlich für dünne Bleche erheb-

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 331.

liche Gewichtsvermehrung ohne entsprechende Erhöhung der Festigkeit und der Tragfähigkeit; die Vermehrung des Gewichtes durch die Inoxydation ist dagegen verschwindend gering und die Festigkeit bleibt unverändert. Darnach unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Inoxydation künftig für die meisten Anwendungen das Verzinken verdrängen wird. Auch für Kochgeschirr soll sich das Verfahren bewähren[1]).

W. Arthur[2]) in Cowes, England (*D. R. P. Nr. 27 160) behandelt Eisen und Stahl, um es mit einem schützenden Ueberzuge zu versehen, mit überhitztem Dampfe und Kohlenwasserstoffen.

Nach J. Schönberg in Friedberg (D. R. P. Nr. 26 807) wird zur Herstellung von Lagermetall zu der geschmolzenen Kupferzinnzinklegirung gestossenes, mit Salmiak und Borax vermischtes Glas gesetzt.

Statistik.

Die Bergwerksproduktion Preussens i. J. 1883 (vgl. J. 1883. 238) betrug:

Produkte	Gesammtproduktion in den 5 Oberbergamtsbezirken Breslau, Halle, Dortmund, Bonn und Clausthal					
	Menge		Werth	Betriebene Werke		Belegschaft
	Tonnen	Kilogr.	Mark	hauptsächlich	nebensächlich	Köpfe
Mineralkohlen und Bitumen.						
Steinkohlen	50 611 018	—	255 322 856	395	1	183 248
Braunkohlen	11 826 630	—	31 759 552	438	1	21 197
Graphit	—	—	—	—	—	—
Asphalt	20 411	—	134 419	4	—	59
Erdöl	2 495	—	254 117	10	—	145
Summe	62 460 554	—	287 470 944	847	2	204 649
Mineralsalze.						
Steinsalz	208 240	852	1 262 534	5	2	479
Kainit	230 071	090	3 109 690	1	2	838
Andere Kalisalze	609 742	442	5 018 381	3	2	1 700
Bittersalze (Kieserit, Glaubersalz u. s. w.)	. 30	100	181	—	1	—
Boracit (reiner)	150	696	74 024	—	4	—
Summe	1 048 235	180	9 464 810	9	11	3 017

1) Stahl und Eisen 1884 S. 98.
2) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *162.

Produkte	Gesammtproduktion in den 5 Oberbergamtsbezirken Breslau, Halle, Dortmund, Bonn und Clausthal					
	Menge		Werth	Betriebene Werke		Belegschaft
	Tonnen	Kilogr.	Mark	hauptsächlich	nebensächlich	Köpfe
Erze.						
Eisenerze	4 118 331	245	27 507 476	718	45	30 766
Zinkerze	676 796	003	8 858 477	71	49	13 475
Bleierze	149 445	314	17 144 653	115	54	16 865
Kupfererze	604 406	563	15 774 742	25	80	14 079
Silber- und Golderze	95	911	56 840	1	—	214
Zinnerze	—	—	—	—	—	—
Quecksilbererze	—	—	—	2	—	16
Kobalterze	97	377	19 475	1	—	106
Nickelerze	14	782	5 686	—	5	—
Antimonerze	33	216	2 854	1	—	13
Arsenikerze	225	—	13 477	3	—	77
Manganerze	4 573	885	118 430	9	10	152
Wismutherze	—	—	—	—	—	—
Uranerze	—	—	—	—	—	—
Wolframerze	—	—	—	—	—	—
Schwefelkies	148 717	259	1 352 079	12	16	779
Sonstige Vitriol- und Alaunerze	10 734	175	13 854	4	—	62
Summe	5 713 470	730	70 868 043	962	259	76 604

Der Bergwerks-, Hütten- und Salinenbetrieb Bayerns i. J. 1883 betrug:

Produkte	Betriebene Werke	Produktion	
		in Tonnen	Geldwerth in Mark
Stein- und Pechkohlen	25	488 875,200	4 283 273
Braunkohlen	7	16 977,500	69 383
Eisenerze	31	79 327,530	378 916
Zink- und Bleierze	1	2 407,847	281 770
Kupfererze	4	—	—
Quecksilbererze	1	—	—
Antimonerze	1	3,417	1 662
Manganerze	1	180,000	720
Schwefelkies	1	2 027,800	24 334
Steinsalz	1	1 008,000	25 345
Graphit	—	2 944,900	196 770
Erdöl	—	61,750	6 000
Ocker und Farberde	—	1 947,400	37 967
Porzellanerde	—	8 450,000	97 180
Thonerde, feuerfeste	—	70 576,000	624 017
Schmirgel	—	56,250	2 062
Gyps	—	31 309,900	43 695
Lithographiesteine	—	8 703,000	1 218 420

Produkte	Betriebene Werke	Produktion in Tonnen	Produktion Geldwerth in Mark
Waschgold	—	158 Grm.	414
Kochsalz	6	45 558,760	2 018 504
Roheisen, und zwar:			
a) Roheisen in Gänzen	4	53 374,980	2 662 427
b) Gusswaaren aus Erzen	(a)	215,000	37 730
c) Desgleichen aus Roheisen	62	37 178,154	7 252 119
d) Stabeisen	22	56 385,826	7 586 352
e) Schwarzblech	(d)	3 967,689	748 086
f) Eisendraht	(d)	2 930,918	479 053
g) Stahl	(d) u. 1	12 598,658	2 081 360
Summe	89	166 651,225	20 847 127
Vitriol und Patée	1	509,022	85 353
Alaun	(u. 2 u. 4)	382,563	53 627
Schwefelsaure Thonerde	1	4 875,359	407 660
Schwefelsäure	2	1 154,000	37 505

Nach der Statistik des Deutschen Reiches beträgt die Gewinnung der Bergwerke, Salinen und Hütten im Deutschen Reiche (nebst Luxemburg) für das Jahr 1882 (vgl. J. 1883. 240):

	In Tonnen zu 1000 Kilogrm. 1882	In Tonnen zu 1000 Kilogrm. 1881	In 1000 Mark 1882	In 1000 Mark 1881
Steinkohlen	52 118 595	48 688 161	267 859	252 252
Braunkohlen	13 259 616	12 852 324	36 156	38 122
Steinsalz	322 442	311 907	2 108	1 961
Kainit und andere Kalisalze	1 201 392	905 891	11 673	9 373
Eisenerze	8 263 254	7 600 801	39 182	36 361
Zinkerze	694 711	659 531	11 912	9 594
Bleierze	177 656	164 771	20 621	19 240
Kupfererze	566 509	523 697	14 721	14 330
Silber- und Golderze	22 977	26 787	4 331	4 275
Kochsalz	459 499	456 958	12 423	12 303
Chlorkalium	148 403	113 168	19 978	14 090
Roheisen	3 380 806	2 914 009	195 708	163 975
Zink	113 418	105 478	35 950	31 654
Blei	92 591	86 729	25 192	24 028
Kupfer	16 292	15 273	22 627	20 186
Silber	214 982 Kilo	186 990 Kilo	32 763	28 514
Gold	376 Kilo	381 Kilo	1 051	1 063
Verarbeitetes Roheisen u. zwar: Gusseisen 2. Schmelzung	625 477 Ton.	560 222 Ton.	114 518	101 952
Schweisseisen (Schmiedeisen und Stahl)	1 586 153	1 421 792	243 775	207 376
Flusseisen (einschl. Tiegelgussstahl)	1 074 806	897 425	211 549	173 688

Nach den statistischen Mittheilungen des Vereins deutscher Eisen- und Stahlindustriellen[1]) wurden im Deutschen Reiche (mit Einschluss Luxemburgs) im December 1883 292 129 Tonnen Roheisen dargestellt. Die Jahreserzeugung belief sich:

Im J. 1883 auf	2 045 396	Tonnen	Puddelroheisen
	122 180	„	Spiegeleisen
	495 920	„	Bessemer-Roheisen
	369 685	„	Thomas-Roheisen
	347 607	„	Giesserei-Roheisen
Im Ganzen auf	3 380 788	Tonnen	Roheisen.

Für die Jahre 1880 bis 1882 ergibt sich die Produktion der deutschen Eisen- und Stahlindustrie mit Einschluss Luxemburgs:

	1880	1881	1882
Eisenerzbergbau.			
Producirende Werke	839	856	849
Eisenerz-Produktion . . . . Tonnen	7 238 640	7 573 772	8 263 254
Werth Mark	34 453 491	36 085 533	39 181 662
Arbeiter	35 814	36 891	38 783
Roheisen-Produktion.			
Producirende Werke	140	139	137
Holzkohlenroheisen . . . . Tonnen	45 319	44 564	42 230
Koksroheisen „	2 679 136	2 861 165	3 335 358
Roheisen aus gemischt. Brennstoff „	4 582	8 280	3 218
Roheisen überhaupt „	2 729 038	2 914 009	3 380 806
Werth Mark	163 390 380	163 974 681	195 708 409
Werth für die Tonne „	59,87	56,27	57,89
Verarbeitete inländische Erze . Tonnen	6 164 994	6 538 877	7 482 897
„ ausländische Erze . „	496 816	628 238	717 743
Arbeiter	21 117	21 387	23 015
Vorhandene Hochöfen	314	313	316
Hochöfen in Betrieb	246	251	261
Betriebsdauer dieser Oefen . . Wochen	10 975	11 362	12 087
Giesserei-Roheisen . . . . Tonnen	211 428	246 971	272 151
Werth Mark	13 448 189	14 743 130	17 639 300
Werth für die Tonne „	63,61	59,70	64,81
Bessemer-Roheisen . . . . Tonnen	731 538	886 750	1 153 083
Werth Mark	52 425 903	59 710 238	72 089 415
Werth für die Tonne „	71,67	67,34	62,52
Puddel-Roheisen . . . . . Tonnen	1 732 750	1 728 952	1 901 541
Werth Mark	90 684 405	83 688 237	99 842 668
Werth für die Tonne „	52,34	48,40	52,51
Gusswaaren I. Schmelzung . . Tonnen	36 874	34 642	37 195
Werth Mark	5 814 217	4 877 157	5 209 340
Werth für die Tonne „	157,68	140,79	140,05

1) Vgl. Stahl und Eisen 1884 S. 119 und 167.

	1880	1881	1882
Eisengiesserei.			
Producirende Werke	1 034	1 058	1 061
Arbeiter	35 667	37 197	40 605
Kupolöfen vorhanden	1 914	1 959	1 966
„ in Betrieb	1 452	1 547	1 547
Flammöfen vorhanden	137	133	135
„ in Betrieb	102	101	109
Andere Oefen vorhanden	302	374	411
„ „ in Betrieb	239	300	343
Verschmolzenes Roh- u. Brucheisen Tonn.	583 352	643 937	725 127
Davon inländisches Eisen „	335 363	411 032	474 867
Summe Gusswaaren	514 847	560 222	625 477
Werth Mark	94 716 179	101 952 033	114 517 652
Werth für die Tonne „	183,97	181,99	183,09
Schweisseisenwerke (Schmiedeeisen und Stahl).			
Producirende Werke	335	345	335
Arbeiter	51 185	53 405	57 190
Frischfeuer vorhanden	220	216	205
„ in Betrieb	160	161	153
Puddelöfen vorhanden	2 226	2 233	2 290
„ in Betrieb	1 635	1 710	1 849
Schweissöfen vorhanden	1 208	1 252	1 305
„ in Betrieb	871	939	1 002
Wärm- und Glühöfen vorhanden	510	558	607
„ „ „ in Betrieb	425	480	526
Cementstahlöfen vorhanden	9	8	6
in Betrieb	4	2	5
Rennfeuer vorhanden	17	21	10
„ in Betrieb	13	19	8
Andere Oefen und Feuer vorhanden	321	310	255
„ „ „ „ in Betrieb	283	268	228
Summe aller Fabrikate	1 358 470	1 421 792	1 586 153
Werth Mark	200 514 281	207 375 570	243 775 079
Werth für die Tonne „	147,60	145,86	153,69
Flusseisenwerke.			
Producirende Werke	53	66	75
Arbeiter	20 116	23 831	27 974
Bessemerbirnen vorhanden	60	69	77
„ in Betrieb	43	61	60
Flammöfen — Flussöfen vorhanden	44	48	60
„ „ in Betrieb	30	29	41
Tiegelöfen zur Erzeugung von Flusseisen vorhanden	27	18	6
in Betrieb	13	6	4
Gussstahlöfen vorhanden	272	303	306
„ in Betrieb	120	162	163
Kupolöfen vorhanden	108	121	131
„ in Betrieb	72	97	95
Flammöfen vorhanden	24	25	22
„ in Betrieb	2	6	4
Ausheizöfen vorhanden	9	3	4
„ in Betrieb	3	2	4

	1880	1881	1882
Wärm- und Glühöfen vorhanden . . .	557	626	609
„ „ „ in Betrieb . . .	359	371	389
Andere Oefen vorhanden	64	47	53
„ „ in Betrieb	42	35	45
Verarbeitetes Eisenmaterial . . Tonnen	889 724	1 224 528	1 430 828
davon inländ. Bessemer-Roheisen „	563 412	759 558	853 552
davon ausländ. „ „ „	92 072	105 854	123 109
davon inländ. Spiegeleisen . . „	54 524	115 520	133 892
davon ausländ. „ . . . „	42	10	35
davon inländ. Ferromangan . „	3 168	4 098	4 657
davon ausländ. „ . „	324	733	901
Summe der Flusseisen-Fabrikate „	660 591	897 425	1 074 806
Werth Mark	136 412 937	173 687 832	211 549 405
Werth für die Tonne „	206,50	193,54	196,83
Kohlen-Produktion.			
Steinkohlen . . . . Tonnen	46 973 566	48 688 161	52 118 595
Werth Mark	245 664 916	252 251 847	267 859 377
Werth für die Tonne „	5,23	5,18	5,18
Arbeiter	178 799	186 335	195 958
Braunkohlen . . . . Tonnen	12 144 469	12 852 324	13 259 616
Werth Mark	36 710 013	38 122 191	36 155 570
Werth für die Tonne „	3,02	2,97	2,72
Arbeiter	25 358	25 563	25 546

Die Eisenpreise in Rheinland-Westfalen betrugen i. J. 1883 für die Tonne ab Werk in Mark:

	Januar	April	Juli	December
Weissstrahl-Roheisen	62	60	55	51—53
„ „ ordinäres .	56	51	47—48	46—48
Deutsches Bessemer-Roheisen . .	62,50—64	61—62	57—58	55—56
„ Giesserei-Roheisen Nr. I	75	75	72	69
„ „ „ Nr. II	71	71	67	64
„ „ „ Nr. III	66	62	59	55
Spiegeleisen, 10 bis 12 Proc. Mangan	68—70	70	62—64	60
Engl. Giesserei-Roheisen Nr. III in Ruhrort . . .	64—65	60—62	60	—
Englisches Bessemereisen im Verschiffungshafen	52,50—53	51—52	49—50	46—47
Luxemburger Roheisen	45,60	44,60	40	36—36,80
Stabeisen, Grundpreis	140	132—135	130	115—120
Feinkorneisen	165	155—165	152	140
Kesselbleche I	210—220	195—210	—	175
Gewöhnliche Bleche, Grundpreis .	190—210	180—190	—	160
Dünne Bleche	170—180	170—180	165—175	160—165
Walzdraht	150—155	—	—	118—122,50
Stahldraht	140	—	—	120
Förderseil-Walzdraht	420	—	—	360
Federstahl	220	—	—	200
Raffinirstahl	370	—	—	350
Säbel- und Messerklingenstahl .	430	—	—	400
Bessemer-Schienen	150	—	—	140
Schwellen aus Flusseisen . . .	137—140	—	—	130—133

Im October 1884 stellten sich die Preise auf:

	Mark
Kohlen und Koks:	
Flammkohlen	5,50— 6,00
Kokskohlen, gewaschen	4,00— 4,20
„ feingesiebte	—
Koks für Hochofenwerke	7,20— 8,00
„ „ Bessemerbetrieb	8,00— 9,00
Erze:	
Rohspath	9,60
Gerösteter Spatheisenstein	12,50—13,00
Somorrostro f. o. b. Rotterdam	13,00—13,50
Siegener Brauneisenstein, phosphorarm	11,00—11,50
Nassauischer Rotheisenstein mit etwa 50 Proc. Eisen	9,20— 9,70
Roheisen:	
Giessereieisen Nr. I	60,00—62,00
„ „ II	56,00—58,00
„ „ III	51,00—52,00
Qualitäts-Puddeleisen	48,00—49,00
Ordinäres „	43,00—46,00
Bessemereisen, deutsches Siegerländer, graues	47,00—48,00
Westfälisches Bessemereisen	51,00—52,00
Stahleisen, weisses, unter 0,1 Proc. Phosphor	47,00—48,00
Thomaseisen, deutsches	43,00—44,00
Spiegeleisen, 10—12 Proc. Mangan je nach Lage der Werke	50,00—51,00
Englisches Giessereiroheisen Nr. III franco Ruhrort	54,00—55,00

Die folgende Tabelle der auf der Erde gewonnenen Eisenerze und Kohle und des daraus gewonnenen Roheisens und Stahles ist von Albert Williams, dem Chef der Abtheilung für die Statistik des Bergbaues in den Vereinigten Staaten Nordamerikas zusammengestellt und im Bulletin of the American Iron and Steel Association veröffentlicht; sie gibt eine Uebersicht über die geförderten Eisenerz- und Kohlenmengen und die daraus gewonnenen Roheisen- und Stahlmengen. Deutschland nimmt darin die 3. Stelle ein.

Land	Eisenerz		Roheisen		Stahl		Kohle	
	Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen	Jahr	Tonnen
Grossbritannien	1882	16 893 032	1882	8 629 180	1882	2 295 803	1882	159 003 977
Vereinigte Staaten	1882	9 144 000	1882	4 697 296	1882	1 764 479	1882	88 252 415
Deutschland	1882	8 150 162	1882	3 170 957	1882	1 050 000	1882	65 332 925
Frankreich	1882	3 500 000	1882	2 033 104	1882	453 783	1882	20 803 332
Belgien	1882	250 000	1882	717 000	1882	200 000	1882	17 485 000
Oesterr.-Ungarn	1881	1 050 000	1881	523 571	1882	225 000	1881	15 304 813
Russland	1880	1 023 883	1880	448 514	1880	307 382	1880	3 292 212
Schweden	1881	826 254	1881	435 489	1881	52 234	1882	250 000
Spanien	1882	5 000 000	1880	85 939	1873	216	1880	847 128
Italien	1882	350 000	1882	25 000	1876	2 800	1874	182 500
Andere Länder	1882	1 016 000	1882	101 600	1882	20 320	1882	8 128 000
Zusammen		47 203 331		20 867 650		6 372 017		378 882 302

Nach J. v. Leyk[1]) stellen sich die Produktionskosten für 1 Tonne Stabeisen in

	Deutschland Mark	Pf.	England Mark	Pf.	Frankreich Mark	Pf.
für Kohle . . .	23	—	23	—	47	50
Erz	17	—	11	40	18	15
Transport . .	20	—	12	60	28	—
	60	—	47	—	93	65

Die Blei- und Silberproduktion Deutschlands betrug nach Landsberg (vgl. J. 1883. 243):

	Blei 1883		Blei 1882		Silber	
	Blei Tonnen	Glätte Tonnen	Blei Tonnen	Glätte Tonnen	1883 Kilogr.	1882 Kilogr.
Stolberger Gesellschaft . . .	13 753	27	14 919	49	23 989	26 130
Rheinisch-Nassauische Gesellschaft	6 457	—	6 239	—	5 953	7 608
Mechernicher Bergwerksverein	25 582	—	25 055	—	4 369	5 108
Commerner Bergwerksverein .	1 640	—	2 727	—	525	988
A. Poensgen u. Söhne .	3 540	—	3 100	—	1 757	1 175
Rothenbacher Hütte im Siegerland	44	342	40	208	886	901
Walther Cronekhütte b. Rosdzin (Giesche'sche Erben) . .	5 154	841	5 858	488	3 397	3 679
Friedrichshütte bei Tarnowitz	9 561	1102	8 683	1077	5 755	5 245
Mansfelder Gewerkschaft . .	—	—	—	—	68 463	62 708
Oberharz	9 749	—	10 447	—	37 259	32 592
Unterharz (3/7 Braunschweig) .	599	1829	579	1596	5 252	3 375
Emser Hütte (Remy Hoffmann)	5 225	445	5 803	—	7 418	7 403
Braubacher Hütte (Goldschmidt)	3 187	—	3 176	—	9 915	6 085
Freiberg (Sachsen)	5 274	458	5 064	752	58 946	50 985
zusammen	89 767	5044	91 690	4170	233 884	213 982

Im Jahre 1882 war in Spanien die Bleiproduktion bedeutend gewachsen, hat aber i. J. 1883 in dem südöstlichen Theile Spaniens, welcher bis dahin fast die Hälfte der Gesammtproduktion des Landes gab, wieder abgenommen; in den übrigen Distrikten war Abnahme bis Ende 1883 nicht oder kaum eingetreten. In Nordamerika betrug die Produktion i. J. 1883 an 145 289 Tonnen (gegen 132 890 Tonnen im Vorjahre und gegen 17 830 Tonnen i. J. 1870). In den Distrikten, welche silberarme Erze verschmelzen, hat die Produktion von 29 000 auf 21 000 Tonnen abgenommen, dagegen bedeutend zugenommen in

1) Stahl und Eisen 1884 S. 469 und 544.

Distrikten mit silberreichen Erzen (von 104 000 auf 124 000 Tonnen), wahrscheinlich ohne lange Dauer in dieser Höhe zu haben, da an dem Hauptsitze der jetzigen Bleiindustrie, in Leadville, i. J. 1884 die Produktion aus Mangel an schmelzwürdigen Erzen um 40 Proc. abgenommen haben soll. Die Gesammtproduktion der Welt an Blei mag jetzt näher an 500 000 als an 450 000 Tonnen sein. Im Jahre 1880 waren ungefähr 20 Proc. des producirten Silbers aus ausländischen Erzen gewonnen, 1881 etwa 17 bis 18 Proc. Im Jahre 1882 hatte Deutschland eine Mehrproduktion von 28 000 Kilogrm. oder etwa 15 Proc. der Produktion vom Jahre 1881 bei 24 Proc. aus ausländischen Erzen. Im Jahre 1883 hat die Zunahme 20 000 Kilogrm. (9 Proc. der Produktion des Vorjahres) betragen, und zwar stammt dieselbe aus Mansfeld aus einheimischen Gruben.

Die Zinkproduktion in Europa mag für das Jahr 1883 folgende gewesen sein:

	1883	1882
Rheinprovinz und Westfalen	45 220 Tonnen	45 354 Tonnen
Schlesien	71 567 „	69 846 „
Belgien und Frankreich	90 615 „	91 800 „
Spanien	4 296 „	4 500 „
England	25 000 „	25 000 „
Oesterreich	4 000 „	4 000 „
Polen u. s. w.	4 500 „	4 500 „
	245 198 Tonnen	245 000 Tonnen

Es war die Produktion i. J. 1883 fast dieselbe wie i. J. 1882, Schlesien producirte etwas mehr, Rheinland-Westfalen, Frankreich und Belgien etwas weniger. In den Jahren 1874 bis 1881 hat die Produktion in Europa jährlich um etwa 10 000 Tonnen zugenommen, i. J. 1882 um 15 000 Tonnen, i. J. 1883 nur um 1000 bis 2000 Tonnen. Die i. J. 1881 in Nordamerika 30 bis 35 000 Tonnen betragende Produktion ist i. J. 1883 etwa dieselbe geblieben, nämlich i. J. 1881 = 30 000, 1882 = 33 765 und 1883 = 32 790 Tonnen. Gesammtproduktion in Europa und Amerika i. J. 1883 etwa 280 000 Tonnen. Der Zinkverbrauch hat sich in Bezug auf's Vorjahr nicht geändert, dagegen war aber der Preis des Zinkes i. J. 1883 ausserordentlich schlecht, 29,42 Mark für 100 Kilogrm. in Breslau und 30,65 Mark in London (höchster Preis 1857 bez. 51,14 und 58,37 Mark).

Der Statistik für Oesterreich (vgl. J. 1883. 248) für 1883 sind folgende Zahlen entnommen[1]). Metallisches Zink lieferten Galizien 1832,4 Tonnen, Steiermark 1570 und Krain 1137 Tonnen. — Metallisches Blei wurde in Kärnten 5605,4 Tonnen, Krain 1684,7 Tonnen, Böhmen 564,9 Tonnen, Steiermark 60,3 Tonnen und Galizien 6,5 Tonnen erzeugt; die letztere Produktion (Galizien) betrifft aber nur Hüttenblei. Glätte stellte man in Böhmen 3943,4 Tonnen und in Steiermark 71,4 Tonnen dar. Das Pribramer Werk lieferte allein 533,0 Tonnen Blei

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 487 und 505.

und 3943,4 Tonnen Glätte, die Bleiberger Bergwerks-Union in Kärnten 4145,8 Tonnen und das Werk Littai in Krain 1670,8 Tonnen Blei.

P. Trasenter[1]) gibt eine umfassende Zusammenstellung über die Metallproduktion in den Jahren 1872 bis 1882. Bei Annahme von 1000 Tonnen als Einheit haben nach Trasenter die verschiedenen Länder (Grossbritannien, Ver. Staaten, Deutschland, Frankreich, Belgien, Oesterreich-Ungarn) folgende Produktionen geliefert:

	1872	1876	1879	1882
Roheisen . . .	14 555	13 320	14 200	21 100
Zink	145	193	217	273
Blei	287	340	390	446
Kupfer	112	127	145	170
Zinn	29	34	37	39

Nordamerika[2]) lieferte i. J. 1883 5 146 972 Netto-Tonnen (vgl. J. 1881. 143) Roheisen. Bemerkenswerth ist das Anwachsen der Stahlproduktion:

Jahr	Bessemer-Stahlblöcke	Tiegel-Stahlblöcke	Herd-Stahlblöcke	Anderer Stahl	Summe
1872	120 108	29 260	3 000	7 740	160 108
1874	191 933	36 328	7 000	6 353	241 614
1876	525 996	39 382	21 490	10 306	597 174
1878	732 226	42 906	36 126	8 556	819 814
1880	1 203 173	72 424	112 953	8 465	1 397 015
1882	1 696 450	85 089	160 542	3 014	1 945 095
1883	1 654 627	80 455	133 679	5 598	1 874 359

Die Roheisenproduktion Grossbritanniens betrug engl. Tonnen:

	1883	1882
Cleveland	2 760 740	2 688 650
Scotland	1 129 000	1 126 000
West Cumberland (Hämatit) . .	876 410	1 001 181
Lancashire (Hämatit)	820 633	782 739
South Wales	887 259	883 305
North Wales	39 377	48 713
South Staffordshire	394 000	392 443
North Staffordshire	285 357	317 117
Lincolnshire	236 578	201 561
Northamptonshire	200 996	192 115
West und South-Yorkshire . .	284 810	279 253
Derbyshire	371 664	372 650
Nottingham und Leicestershire .	85 400	73 085
Shropshire	71 000	80 475
Gloucestershire, Wiltshire etc. .	47 000	48 000
Insgesammt	8 490 224	8 493 287

---

1) Revue univers. 1883 S. 114.

2) Vgl. Engineering and Min. Journ. 37 S. 344; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1884 S. 415; Stahl und Eisen 1884 S. 168 und 365; Deutsche Industriezeit. 1884 S. 263.

Die Zahl der in Betrieb stehenden Hochöfen war am 1. Januar 1884 506, die der ausser Betrieb 328, zusammen 904. Am 1. Januar 1883 waren 563 in Betrieb befindlich. Die durchschnittliche Produktion für den Hochofen betrug 15 752 Tonnen, eine Zahl, welche sich für 1870 noch mit 8979 Tonnen berechnete. Die Schmiedeisenproduktion in 1883 betrug 2 730 504 Tonnen gegen 2 841 534 Tonnen in 1882, zeigt also eine Abnahme um 111 030 Tonnen, welche sich ziemlich gleichmässig auf alle Distrikte vertheilt, ausgenommen sind der Clevelanddistrikt, S. Staffordshire, W. Yorkshire und Schottland, wo Steigerungen der Produktion stattfanden. Die Zahl der im Betrieb befindlichen Puddelöfen betrug 4651, die der ausser Betrieb 1384 (4369 und 1927 in 1882). Die Gesammtzahl der Puddelöfen hat bereits um 261 abgenommen und wird wegen bevorstehender Ausserbetriebsetzungen nächstens noch erheblich weiter sinken. Ende 1883 betrug die Zahl der in Betrieb befindlichen Converter 74 und die der ruhenden 22. Im Bau begriffen sind 2 Converter in Süd-Wales, 6 in Schottland, 2 in Shropshire und 2 in Staffordshire, alle sind mit Ausnahme der in Wales erbauten für den basischen Process bestimmt. Da die Jahresproduktion 1 553 380 Tonnen betrug, so entfiel durchschnittlich für die Birne eine Produktion von 20 991 Tonnen.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Schwefel.

Ein neues Schwefellager ist von E. Gluschkow[1]) im Astrachan'schen Gouvernement am Ostufer des Baskuntschak'schen Salzsees erschlossen worden, 68 Werst von dem an der Wolga gelegenen Landungsplatze Wladimirowka entfernt. Das Ufer erhebt sich auf der Ostseite nicht viel über die Fläche des Sees und steigt dann sehr allmählich zur Steppe hin an. Von Steppensand überlagert, zieht sich die schwefelführende Schicht, nach zwei Seiten hin abfallend und in der Nähe des Sees beginnend, nach Südosten in die Steppe hinein. Das Schwefelgestein hat eine graugelbe Farbe, mässig grosse Festigkeit, zeigt sich ziemlich gleichmässig von Schwefel durchzogen und ist an einzelnen Stellen, in Spalten und Rissen, mit kleinen Schwefelkryställchen bedeckt. Der Reingehalt beträgt 30 bis 55 Proc.; nach dem Ausschmelzen bleibt ein poröser Sand zurück.

Um die Ausbeutung der Schwefelansammlungen im Krater des Popocatepetl zu erleichtern, soll ein Tunnel durch denselben gebaut werden, der durch eine Eisenbahn mit Ameca verbunden wird, wo sie sich an jene von Morelos anschliessen soll. Eine amerikanische Gesellschaft steht soeben in Unterhandlungen mit dem Eigenthümer, G. Sanchez Ochoa, um jenen Krater käuflich zu erwerben. Vorläufig ist die Produktion auf jährlich 50 000 Tonnen veranschlagt, doch dürfte dieselbe später erhöht werden. Man beabsichtigt, Schwefelsäurefabriken an allen grösseren, durch Eisenbahnen mit Morelos verbundenen Orten zu errichten[2]).

Beco und Thonard[3]) besprechen die Schwefelgewinnung in Italien. — C. Vincent[4]) empfiehlt ebenfalls die Gewinnung von Schwefel mit Chlorcalciumlauge (vgl. J. 1883. 257).

---

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 572.

2) El Minero Mexicano; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 351.

3) Revue univers. 14 S. 387; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 331.

4) Bullet. de la Soc. chim. 40 S. 528.

F. B. Rawes[1]) in Stratford, England (*D.R.P. Nr. 25771) will zur Gewinnung von Schwefel aus Erzsulfiden, z.B. Sodarückständen, diese mit Kohlensäure behandeln. Zum Zersetzen des erhaltenen Schwefelwasserstoffs zu freiem Schwefel dienen die in Fig. 39 und 40 dargestellten Kästen *T*. Die für den Eintritt der Gase dienenden Rohrleitungen reichen fast bis an die untere Kante der Scheidewände *a*. Am Boden der Kästen sind Schnecken *u* angebracht, welche in Umdrehung gesetzt werden, um eine Bewegung der in den Kästen befindlichen Stoffe herbeizuführen. Die Brenngase strömen durch Rohr *b* in die Kästen *T*, welche mit Eisenoxyd und Wasser oder einer schwachen Säure angefüllt sind, und verlassen den letzten Kasten durch Rohr *o* nach den Entschwefelungscylindern Q_1, während das in den letzteren nicht absorbirte Gas durch Rohr *E* nach den Kästen *T* zurückgeleitet wird und durch die zweiten Abtheilungen der Kästen strömt. In den ersten Kästen geben die Gase Sauerstoff ab und wandeln das Eisenoxydul in Eisenoxyd um, während sie in den Entschwefelungscylindern die Kohlensäure abgeben, so dass Schwefelwasserstoff frei wird; letzterer tritt nebst den übrigen Gasen durch Rohr *E* in die zweiten Abtheilungen der Kästen *T* ein und wirkt auf das Eisenoxyd, wobei Schwefel frei und das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt wird. Die Schnecken *u* befördern hierbei das in der einen Abtheilung der Kästen erzeugte Oxydul in die andere, woselbst es wieder höher oxydirt wird, während umgekehrt das in der Abtheilung erzeugte höhere Oxyd in den anderen Abtheilungen reducirt und aus dem Schwefelwasserstoffe der Schwefel ausgeschieden wird. (S. Abfallverwerthung.)

Fig. 39.

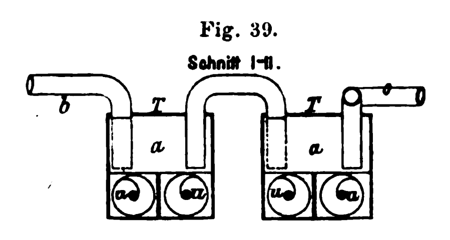
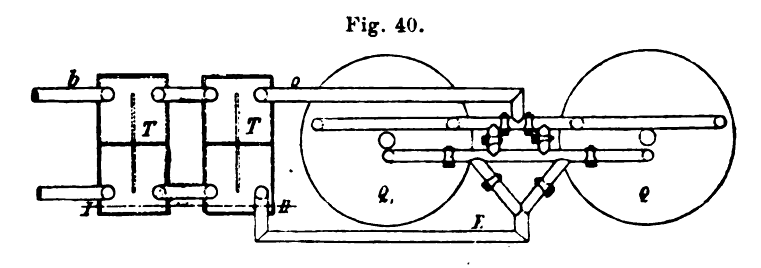


Fig. 40.



Ungeschmolzener Rohschwefel von der Sodafabrik in Hruschau (Mähren), aus Rückständen gewonnen, enthielt nach L. Schneider[2]):

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *158.
2) Berg- und hüttenm. Jahrb. 1884 S. 45.



Schwefel	99,985
Arsen	—
Kalk mit Spuren von Eisenoxyd und Thonerde	0,015
	100,000

S c h m u t z s c h w e f e l, in der Sodafabrik zu Petrowitz aus Rückständen gewonnen:

Schwefel (durch Schwefelkohlenstoff extrahirt)		85,500
Arsen		0,047
Gyps		5,433
In Schwefelkohlenstoff unlöslich	Eisenoxyd (in Salzsäure löslich)	2,160
	In Salzsäure unlösliche Bestandtheile	6,110
	Organische Substanz	0,750
	Alkalien	—
		100,000

Zur vorstehenden Analyse ist zu bemerken, dass Arsen im Schmutzschwefel von Petrowitz nach dem in der Pharmacopöa germ. über die Prüfung des sublimirten Schwefels und der gewaschenen Schwefelblumen vorgeschriebenen Verfahren, den Schwefel mit Ammoniak zu digeriren und das Filtrat mit Salzsäure zu übersättigen, nicht nachgewiesen werden konnte. Auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die so erhaltene salzsaure Lösung ergaben sich nur Spuren von Arsen. Daraus geht hervor, dass im obgenannten Schwefelmuster kein Arsensulfür und nur Spuren von arseniger Säure in ungebundener Form vorhanden sein können. Als mehrere Durchschnittsproben des zu prüfenden Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der hierbei erhaltene Rückstand mit Königswasser digerirt wurde, gelang es, übereinstimmend 0,047 Proc. Arsen nachzuweisen, das offenbar als arsenigsaures Eisenoxyd oder als arsenigsaurer Kalk in der untersuchten Schwefelsorte enthalten ist.

Bei der G e w i n n u n g v o n S c h w e f e l a u s S c h w e f e l w a s s e r s t o f f hat es sich nach C. F. C l a u s in London (D. R. P. Nr. 28 758) gezeigt, dass beim Durchleiten Schwefelwasserstoff haltiger Gase, gemischt mit einer dem Wasserstoffe äquivalenten Menge von atmosphärischem Sauerstoff durch eine Schicht von Eisenoxyd die durch die Reaction erzeugte Hitze leicht höher steigt, als für das vortheilhafte Arbeiten zweckmässig ist, und dass in Folge dessen das Eisenoxyd oder besser das darin zeitweilig gebildete Schwefeleisen zu Schlacke zusammenfliesst. Um dies zu verhindern, werden nach dem vorliegenden Verfahren mit dem Eisenoxyde solche Stoffe gemischt, welche eine feinere Vertheilung des Eisenoxydes herbeiführen und die Eisenoxydtheilchen mehr getrennt von einander halten, z. B. Thonerde, Magnesia, Kalk, Baryt, deren schwefelsaure oder kohlensaure Verbindungen, Zinkoxyd, Chromoxyd u. dergl. Die zur Verarbeitung gelangenden Schwefelwasserstoff haltigen Gase können aus Sodarückständen oder sonstigen Sulfiden bei der Herstellung von Ammoniumsulfat u. dergl. gewonnen werden. Versuche haben ferner gezeigt, dass eine grosse Anzahl von Oxyden und Metallsalzen sich dazu eignen, die Stelle des Eisenoxydes

zu vertreten und zwar fast alle, welche bei der durch den Process hervorgebrachten Hitze Schwefelwasserstoff zerlegen und auch bei derselben Temperatur durch Luftzutritt sich wieder abrösten oder sich wieder höher oxydiren, z. B. Chromoxyd, Chromate, Kupferoxyd, Manganoxyd, mangansaure Salze u. dergl. Werden lösliche Verbindungen, z. B. Kupfersulfat, Chromate u. dergl., angewendet, so tränkt man am besten poröse Stoffe, wie z. B. poröse Thonkugeln, Stücke von Ganisterbacksteinen, damit und trocknet dieselben vor dem Gebrauche. Man wendet diese Stücke am besten in Wallnuss- bis Erbsengrösse an, bildet damit Schichten von 150 bis 300 Millim. Dicke und legt diese auf den durchlöcherten, aus feuerfesten Thonplatten hergestellten Boden eines mit Thonsteinen ausgefütterten Eisenkastens. Durch eine Oeffnung in dem Raume zwischen dem wirklichen und dem falschen Boden lässt man die den Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase einströmen; durch eine andere Oeffnung führt man die durch einen Messapparat gegangene Luft in solchen Mengen ein, welche äquivalent mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffes sind. Die Temperatur der Pyrophor ähnlich wirkenden Contactsubstanzen, einmal auf die für die Reaction nöthige Temperatur erhoben, wird durch fortwährend durchstreichende Mischung von Luft und Schwefelwasserstoff erhalten. Der freie Schwefel, welcher sich hierbei bildet, entweicht durch eine grosse Oeffnung zwischen der Schicht von Contactsubstanz und dem Deckel des Kastens und wird in passenden Kammern gesammelt (vgl. J. 1883. 258).

Die freiwillige Oxydation des mit Wasser befeuchteten sublimirten Schwefels zu Schwefelsäure geschieht nach E. Polacci[1]) lediglich durch den atmosphärischen Sauerstoff.

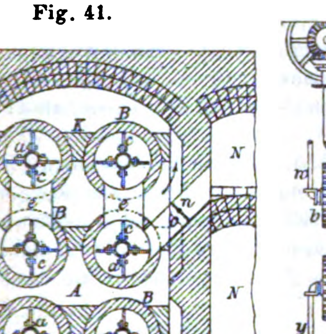
Schwefligsäure und Schwefelsäure.

Th. Walker und J. F. Carter in Philadelphia (*D. R. P. Nr. 28 308) wollen bei ihrem Erzröstofen das zu röstende oder zu chlorirende Erz durch Retorten führen, in denen es durch Rührwerke in beständiger Bewegung erhalten wird. Die dazu verwendeten Retorten *B* (Fig. 41 und 42) sind von dem Heizraume *A* umgeben, welcher mit Feuerung *C* und Rauchabzug *Z* versehen ist. Durch die Kopfwände der Retorten führt der Länge nach eine Hohlwelle *a* mit Rührarmen *c*, deren flache Zähne mit der Drehungsebene einen Winkel bilden. In die Hohlwelle wird von dem einen Ende her durch Rohr *w* Wasser eingeführt, welches am anderen Ende durch das Rohr *x* in die Hohlwelle der zweiten Retorte, aus dieser durch das Rohr *y* in die folgende u. s. f. bis zur letzten Retorte gelangt und von da durch das Rohr *z* abfliesst. Durch die inneren Scheidewände *K* wird jede der Retorten der Länge nach zum Theil eingeschlossen und zugleich eine Oeffnung zwischen letzteren und der Ummauerung abwechselnd an gegenüber liegenden

1) Chem. Centralbl. 1884 S. 484.

Ofenenden gelassen, so dass die Feuergase vom Herde aus einen Zickzacklauf nach aufwärts, wie durch Pfeile angegeben, nehmen müssen, um oben durch das Abzugsrohr *Z* zu entweichen. Die Drehung der Rührer erfolgt mittels der Schneckengetriebe *b*. Durch die schrägen Seitenkanäle *o* sind die Retorten mit Kammern *N* verbunden, in denen sich etwa mitgerissener Russ u. dergl. ablagern soll. Die Klappen *n*

Fig. 41.



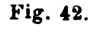
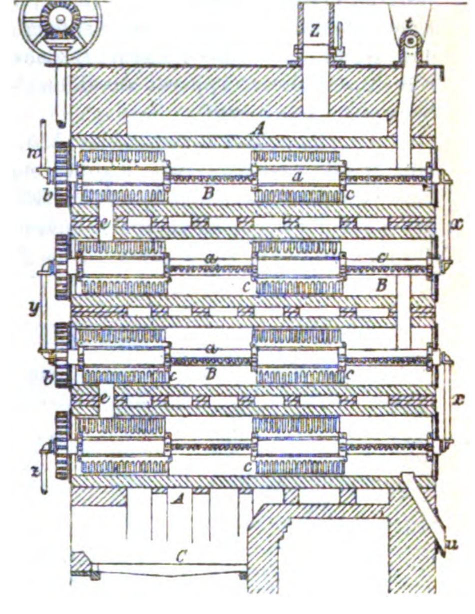


Fig. 42.

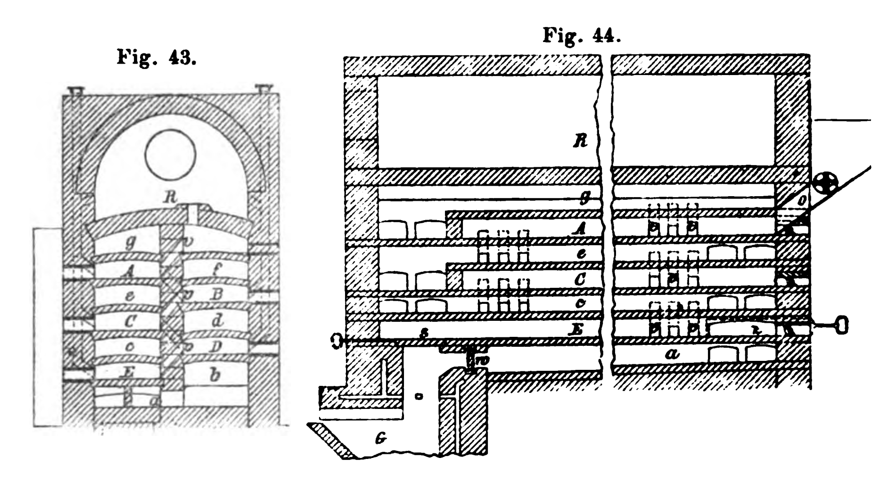


dieser Kanäle können mittels Handhaben eingestellt werden. Da die Retorten durch ungleiche Erwärmung sich ausdehnen und zusammenziehen, so müssen die Rührer so eingerichtet sein, dass dieselben unter keinen Umständen an die Wände derselben anschlagen können. Zu diesem Zweke ist jede Kopfwand der Retorten mit einer Oeffnung von grösserem Durchmesser versehen, als die Hohlwelle Durchmesser hat, und die Welle selbst wird von einer grösseren Platte getragen, so dass bei einer Seitenverschiebung stets die Oeffnung von der Platte geschlossen gehalten wird. — Das Erz wird durch den Trichter *t* in die obere Retorte *B* eingeführt; zugleich setzt man die Rührer in Umdrehung und lässt Kühlwasser durch die Röhren und die Hohlwellen durchfliessen, um ein Verbiegen der Wellen in Folge der starken Erhitzung zu verhüten. Es wird nun ununterbrochen in beliebig regelbarer Menge Erz durch den Trichter *t* in die obere Retorte *B* eingeführt, durch die Drehung der Rührer wird dasselbe aufgerührt und kommt dann sowohl mit der heissen Luft im Inneren der Retorte, als auch mit deren Wan-

dungen in allseitige Berührung. Durch die schräg gestellten Röhren wird das Erz ununterbrochen den Kanälen *e* zugeführt, um in die nächste Retorte zu fallen, bis es schliesslich durch Kanal *u* den Apparat verlässt. Jede Retorte ist mit Luftöffnungen versehen. Um durch sämmtliche Retorten einen Luftzug zu erzeugen, wird der Luftkanal in der untersten Retorte *B* geöffnet und ebenso der von der obersten Retorte in die Russkammer *N* führende Rauchkanal *o* nahe an der Stelle der Einführung. Dadurch wird ein von genanntem Luftkanal herkommender Luftzug erzeugt, welcher die Retorten und das darin enthaltene Erz in einer Richtung durchstreicht, entgegengesetzt der Bewegungsrichtung des Erzes. — Nach einem Berichte von C. M. Cresson[1]) bewährte sich dieser Apparat zum Rösten von Pyriten mit 42,2 Proc. Schwefel (vgl. S. 220).

Der Röstofen von J. Grillo in Neumühl-Hamborn (*D. R. P. Nr. 28458) besteht, wie Fig. 43 und 44 zeigen, aus über einander liegenden Röstmuffeln *A* bis *E* und Feuerzügen *a* bis *g*. Das Erz wird bei *o* auf die obere Röstsohle *A* gebracht, von dieser durch Schlitze auf die nächste Sohle *B*, schliesslich bis *E*, auf welcher Sohle das Erz todt

Fig. 43. Fig. 44.



geröstet wird. Die Feuerungsgase, welche einem Generator *G* oder einer direkten Feuerung entnommen werden, umspülen die Röstmuffeln auf drei Seiten und nehmen den entgegengesetzten Weg wie die Erze. Die sich bei der Röstung entwickelnde Schwefligsäure zieht durch die Schlitze *v* und die in den Seitenwänden eingemauerten Rohre zur Staubkammer *R*, aus welcher sie zur Schwefelsäurefabrik übergeführt wird. Soll ein schwer zu röstendes Erz auf der unteren Sohle mit direktem Feuer todt geröstet werden, so wird der Schieber *w* geschlossen, *s* und *z* werden geöffnet und die Feuergase dadurch gezwungen, anstatt unter

1) Engineering Mining Journ. 37 S. *294.

der Röstsohle durch die Röstmuffel E zu ziehen, um so unmittelbar auf die Erze zu wirken. Durch die Schieberöffnung bei z treten die Feuergase in den Feuerzug b und nehmen von da ab den gewöhnlichen Weg wieder auf (vgl. J. 1883. 263).

Hänisch und M. Schröder in Rosdzin, Schles. (*D. R. P. Nr. 26 181 u. 27 581) wollen die in den Röstgasen enthaltene Schwefligsäure durch Wasser absorbiren lassen, die erhaltene Lösung dann auf etwa 100° erwärmen, zerstäuben und durch einen Luftstrom die Schwefligsäure zur Schwefelsäuredarstellung fortführen. Da die so erhaltenen Gase etwa doppelt soviel Schwefligsäure enthalten als die Verbrennungsgase des Schwefels, so wird der Kammerraum nicht einmal halb so gross zu sein brauchen als bei Schwefel und auch der Salpeterverbrauch wird sich erheblich beschränken lassen. Die gekühlten Röstgase treten durch das Rohr a (Fig. 45 bis 48), nachdem zuvor ihre Wärme im Apparate b nutzbar gemacht worden ist, unten in den Röstgas-Entsäuerungsthurm c ein und werden oben durch ein Rohr d mit Hilfe eines Gebläses abgesaugt. Der Thurm enthält zur guten Vertheilung des durch Rohr y von

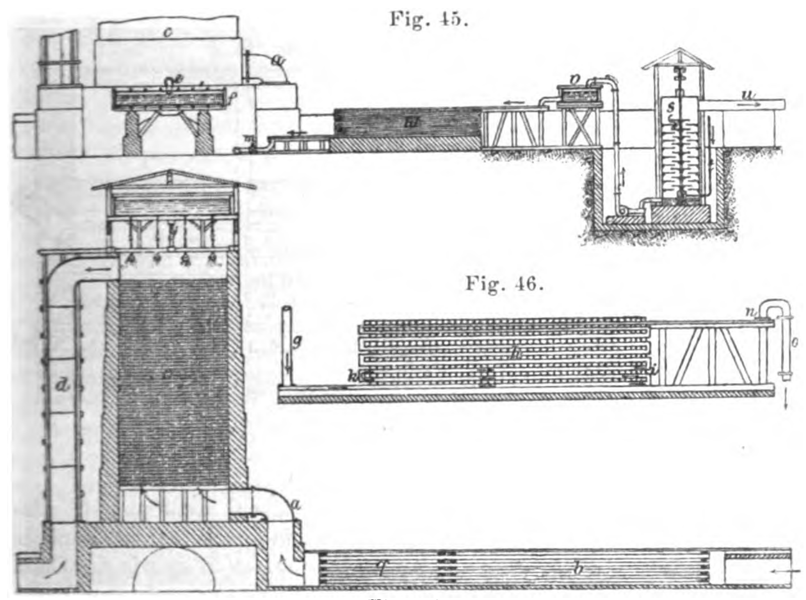


Fig. 45.

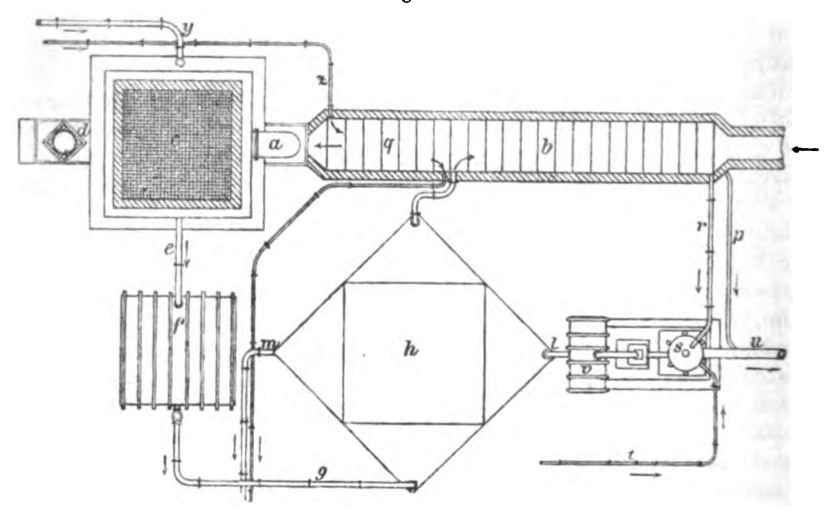
Fig. 46.

Fig. 47.

oben herabfliessenden Wassers entweder Lattennetze, regelmässig geformte Steine, Koks oder sonstiges hierzu brauchbares Material. Aus dem Thurme c gelangt das Absorptionswasser der Schwefligsäure durch Rohr e in den etwas tiefer gelegenen geschlossenen Sammelbehälter f und von hier durch das etwa 1,5 Meter abfallende Rohr g in die unterste Schicht des Vorwärmeapparates h. Derselbe ist aus einer grösseren

Anzahl 3 Millim. dicker Bleiplatten zusammengesetzt, aus denen eine entsprechende Anzahl etwa 4 Centim. hoher, über einander befindlicher Bleikammern gebildet ist. In die untere Schicht tritt das durch Rohr *g* zugeführte Wasser von links nach rechts ein und gelangt hierauf durch eine seitliche Verbindung *i*, welche die ganze Länge der Seitenkante einnimmt, in die dritte Schicht, geht hier von *i* nach *k* und sodann weiter

Fig. 48.



in die 5., 7., 9. . . . Schicht. Die den geraden Zahlen entsprechenden Schichten dienen in gleicher Weise zum Herabfliessen des bereits entsäuerten heissen Wassers, welches im weiteren Verlaufe des Verfahrens erhalten wird. Die Strömungsrichtungen des letzteren bei *l* eintretenden Wassers kreuzen sich rechtwinklig mit denen des aufsteigenden sauren Wassers, so dass die Uebergangsstellen für das herabfliessende entsäuerte Wasser an der vorderen und hinteren Seite des Apparates *h* liegen. Damit der Apparat durch den auf demselben ruhenden Druck nicht verbogen wird, befinden sich zwischen den einzelnen Platten Träger von Bleistreifen, welche in den verschiedenen Schichten immer in den Strömungsrichtungen des Wassers liegen. In Folge der leichten Uebertragung der Wärme durch die dünnen Bleiwände wird das aufsteigende kalte Wasser nach und nach erwärmt, während das in den dazwischen liegenden Schichten herabfliessende entsäuerte heisse Wasser in gleichem Maasse abgekühlt wird und schliesslich durch das Rohr *m* abfliesst. — Das im Apparate *h* vorgewärmte saure Wasser tritt bei *n* aus und fliesst durch das Rohr *o* in den etwas tiefer gelegenen Apparat *b*, in welchem die aus den Freiberger Röstöfen mit den Gasen abgehende Wärmemenge zur weiteren Erhitzung des bereits vorgewärmten Wassers nutzbar gemacht werden soll, womit zugleich eine theilweise Kühlung der Röst-

gase verbunden ist. Dieser Apparat lässt sich mit Anpassung an die im einzelnen Falle vorliegenden Verhältnisse in der verschiedenartigsten Weise ausführen, da es hier nur auf eine möglichst grosse Heizfläche ankommt. Alle derartigen Einrichtungen werden stets auf ein System geschlossener Bleipfannen zurückzuführen sein, welche entweder vollständig im Röstgas-Abführungskanale liegen, oder nur die Decke desselben bilden und die einen Sammelraum für die sich etwa jetzt schon zum Theile entwickelnden Gase besitzen. Dieser Sammelraum steht zum Zwecke der stetigen Abführung der sich bildenden Gase mit dem Hauptgasrohre *u* durch das Leitungsrohr *p* in Verbindung. In der Zeichnung besteht der Apparat *b* aus fünf über einander angeordneten, seitlich verbundenen Bleipfannen, von welchen vier im und die oberste auf dem Röstgaskanale liegt. Wegen der Schwierigkeit, bei etwaigem Durchbrennen an den unteren Pfannen Ausbesserungen auszuführen, ist es vortheilhafter, nur obenauf liegende Pfannen anzuwenden, da der Röstgaskanal ohne Nachtheil entsprechend erweitert und verflacht werden kann. — Ausser dem mit bereits vorgewärmtem Wasser gespeisten Apparate *b* ist noch zur vollständigen Kühlung der Röstgase eine ähnliche, aber kleinere Anlage *q* erforderlich, welche durch das Rohr *z* von gewöhnlichem kalten Wasser durchflossen wird, das nach Aufnahme der letzten Wärme der Röstgase zum Abflusse gelangt und immer wieder durch frisches Wasser ersetzt wird. Das im Apparate *b* auf 97 bis 98° erhitzte Wasser fliesst jetzt ununterbrochen durch das Rohr *r* in den oberen Theil des in einem Schachte befindlichen Entsäuerungsthurmes *s*. Derselbe besteht aus einem 4 bis 5 Meter hohen und 2 Meter weiten runden Thurme, dessen unterer Theil zugleich als Behälter für das entsäuerte Wasser dient. In der Mitte des Thurmes steht eine mit Blei überzogene eiserne Welle, welche in Entfernungen von 0,25 Meter wagerechte, aus verbleitem Eisenblech bestehende Scheiben von 1,5 Meter Durchmesser trägt. Zwischen diese einzelnen Scheiben greifen ebenso viel aus gleichem Materiale angefertigte Ringe, welche an den Innenwänden des Thurmes befestigt sind und in der Mitte einen Ausschnitt von 1 Meter Durchmesser besitzen. In den unteren Theil des Thurmes mündet ein Rohr *t* ein, welches zur Einführung von Luft bestimmt ist. Das auf die obere Scheibe der in Umdrehung befindlichen Welle gelangende heisse saure Wasser wird abgeschleudert, fällt auf den ersten Ring, von diesem auf die zweite Scheibe u. s. w., bis es in den unten befindlichen Behälter gelangt. Durch Absaugen der Gase mit Hülfe eines im Gasrohre *u* befindlichen Körting'schen Gebläses tritt von unten Luft ein, welche dem vertheilten Wasser die Schwefligsäure entzieht und damit zu der Bleikammer geführt wird. Das unten im Thurme angelangte entsäuerte heisse Wasser wird durch eine Pumpe in den Behälter *v* gehoben, von welchem es durch den Apparat *h* zurückfliesst und seine Wärme an das kalte saure Wasser wieder abgibt. — Selbst aus solchen Röstgasen, welche nur 0,8 bis 1 Proc. Schwefligsäure enthalten, soll man auf diese Weise in 1 Kubikm. Wasser 3 Kilogrm. Schwefel-

dioxyd lösen und dabei eine völlige Entsäuerung der Röstgase erzielen können. Solche verdünnte Lösungen sollen aber noch eine nutzbringende Wiedergewinnung der Schwefligsäure gestatten. — Um nach diesem Verfahren allgemein aus an Schwefligsäure armen Gasen reichere Gase oder selbst völlig reine Schwefligsäure zu gewinnen, soll zur Zerlegung der heissen Schwefligsäurelösung statt Luft im Thurme *s* überhitzter Wasserdampf verwendet werden. Der aus Schwefligsäure und Wasserdampf bestehende Gasstrom gelangt nach dem Austritte aus dem Thurme in ein Kühlschlangensystem, in welchem der Dampf verdichtet wird, so dass aus dem letzteren nur SO_2 entweicht, welche erforderlichenfalls noch durch geeignete Substanzen getrocknet werden kann. Das im Kühlapparate sich verdichtende, Schwefligsäure haltige Wasser fliesst in den Entsäuerungsthurm zurück, um wieder seines Säuregehaltes beraubt zu werden. Die erhaltene reine Schwefligsäure gelangt nun zur weiteren technischen Verwendung.

Ueber das Verfahren von M. Freytag (vgl. J. 1881. 173), durch welches eine Abscheidung der in den Röstgasen enthaltenen weissen Dämpfe von Schwefelsäure erreicht werden soll, bemerkt J. Schröder[1]), dass die Schwefelsäure viel weniger schädlich auf die Pflanzen wirkt als die äquivalente Menge von Schwefligsäure; da ferner die Schwefelsäure nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge in den Röstgasen vorkommt, so kann dieses Verfahren nur unbedeutende Erfolge erzielen. Einige Analysen der Röstgase von Zinkblende in Freiberger Oefen ergaben folgende Mengen von Schwefel in 1 Kubikcentim. Gas:

Schwefel als SO_2	14,20 Grm.	21,22 Grm.	8,90 Grm.
„ „ SO_3	0,65 „	0,82 „	1,24 „

Es ist daher nicht ersichtlich, wie die Röstgase, selbst bei vollständiger Entfernung des den Pflanzen weniger gefährlichen Schwefelsäurehydrates, wesentlich an ihrer Schädlichkeit verlieren sollen (vgl. J. 1880. 249).

Bei der in Fig. 49 und 50 dargestellten Anlage der Bergwerksgesellschaft G. v. Giesche's Erben in Rosdzin (*D. R. P. Nr. 27 608) kommen die zur Gewinnung von Schwefligsäure bestimmten Röstgase durch den Kanal *a*, umspülen den eisernen, verbleiten, runden Luftbehälter *A* und geschlossene Bleipfannen im Zickzackwege und werden durch den eisernen Rohrstutzen *D* in den runden, auf einem gemauerten Sockel stehenden Bleithurm *E* mit Hülfe eines im Abzugsrohre *F* wirkenden Gebläses oder einer an *F* sich anschliessenden Esse gesaugt. Aus dem Behälter *G* fliesst Wasser durch den bleiernen Vertheilungsapparat *w* auf die aus Koks u. dergl. bestehende Füllung in *E*, um so die in den Röstgasen enthaltene Schwefligsäure, Schwefelsäure und Vitriole zu lösen. Die Lösung fliesst durch ein Bleirohr *c* in die geschlossenen Bleipfannen *n* und wird hier durch die Wärme der Röstgase erhitzt. Die Verbindungsröhren *e* der Bleipfannen *n*

1) Chem. Industrie 1884 S. 118.

befinden sich abwechselnd in den gegenüber stehenden Ecken und führen die Lösung aus der oberen Bleipfanne oben ab und in die darunter be-

Fig. 49.

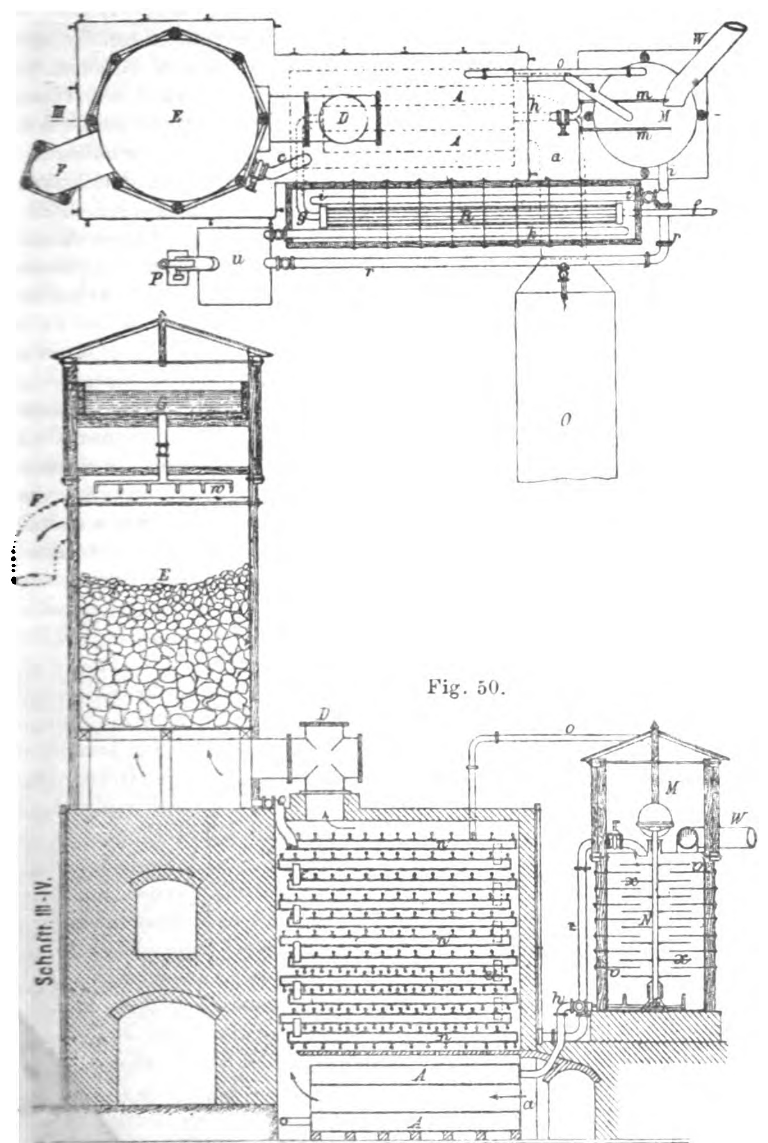


Fig. 50.

... Pfanne ein. Aus der letzten Pfanne fliesst das saure Wasser ... erlichen Druck mittels des Rohres *z* in den Thurm *M* oben

ein. Die mit Scheiben *x* versehene Welle *N* wird durch Maschinenkraft in Drehung versetzt und dadurch mit Hülfe der Bleiteller *v* das oben einfliessende erwärmte saure Wasser zerstäubt, während unten in den Thurm atmosphärische Luft einströmt, welche durch Rohr *f* dem Apparate *R* (Fig. 49) zugeführt wird, aus letzterem durch *g* in den Luftbehälter *A* tritt und durch Rohr *h* in den Thurm *M* streicht. Der Apparat *R* besteht aus cylindrischen, durch Bleirohre *q* mit einander verbundenen Bleigefässen. Das aus *M* durch *i* abfliessende heisse Wasser umspült den Apparat *R*, fliesst durch das Rohr *k* in den Behälter *u* und wird durch eine Pumpe *P* wieder in den Behälter *G* auf den Thurm *E* gehoben und von Neuem zur Absorption der Schwefligsäure in *E* gebraucht. Im Apparate *R* gibt das Wasser seine Wärme an die Luft ab und kommt wieder kalt in den Behälter *G*. Die Länge des Apparates *R* ist so zu wählen, dass die Wärme des aus dem Thurme *M* kommenden Wassers vollständig ausgenutzt wird. Die Luft kommt warm nach *A* und wird hier durch die Ofengase noch mehr erwärmt, so dass sie vollständig heiss in den Thurm *M* durch die Oeffnungen *m* eintritt. Das im Thurme *M* herabfliessende zerstäubte Wasser gibt seine Schwefligsäure vollständig ab, welche mit der Luft durch ein Bleirohr *W* nach der Stelle abgeführt wird, wo dieselbe weiter verarbeitet werden soll. Das Wasser wird sich nach und nach, da dasselbe fortwährend wieder gebraucht wird, mit Schwefelsäure, Eisen- und Zinkvitriol anreichern. Ist es daran so reich, dass sich eine Gewinnung derselben durch Eindampfen lohnt, so wird ein Theil durch das Rohr *r* in die Bleipfannen *O* abgelassen und durch frisches Wasser ersetzt. Die in den Bleipfannen *n* sich entwickelnde Schwefligsäure wird durch das Bleirohr *o* gleich dem Thurme *M* zugeführt.

Th. Terreil in London (Engl. P. 1884. Nr. 5930) will zur Gewinnung von Schwefligsäure Eisenvitriol mit 10 Proc. Schwefel gemischt unter beschränktem Luftzutritt erhitzen. Die Schwefligsäure wird in Bleikammern geleitet, das zurückbleibende lebhaftrothe Eisenoxyd als Farbe verwerthet.

Die Schwefligsäure wird meist nach der Methode von Fresenius durch Titration mit Jodlösung in sehr verdünnter Lösung bestimmt. Nach W. G. Giles und A. Shearer[1]) werden bei Anwendung von Luft haltigem Wasser immer zu niedere Ziffern erhalten (bei $Na_2SO_3.7H_2O$ etwa um 2 Proc. zu niedrig); sie schlagen daher folgende Abänderung der alten Methode vor, welche die Anwendung von luftfreiem Wasser überflüssig macht und doch genaues Ergebniss gibt. Das Sulfit wird fein gepulvert, gewogen, im Glaskolben mit Jodlösung im Ueberschusse versetzt und nachher auf gewöhnliche Weise mit Hyposulfit und Stärke zurücktitrirt. Der Verdünnungsgrad ist völlig ohne Einfluss auf das Ergebniss. Auch folgende Methode haben die Verfasser zuverlässig gefunden: In eine bestimmte Menge Jodlösung wird

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 197.

fein gepulvertes Sulfit aus dem gewogenen Wiegeröhrchen bis zur Entfärbung gebracht und dann mit Jodlösung und Stärke zurücktitrirt. Das erste Verfahren gibt etwas höhere Ziffern, weil Oxydation durch Luft vollständig ausgeschlossen ist, und wird von den Verfassern vorgezogen. Bei Anwendung von Salzsäure zum Freimachen der Schwefligsäure verläuft die Reaction immer unregelmässig. Auch bei Titration mit Cochenille oder Orange als Indicator zeigt sich der Einfluss von Luft haltigem Wasser. Die Verfasser haben die obigen Methoden bei vielen Sulfiten und auch bei Schwefligsäurelösung geprüft und dieselben immer genau befunden.

Nach G. Lunge[1]) u. A.[2]) breitet sich die Schwefelsäurefabrikation aus Pyrit auch in Amerika aus. — Der Kies der Sulphur Mines Company of Virginia hat nach einer Analyse von A. Voelcker in London folgende Zusammensetzung:

Schwefel	48,02
Eisen	42,01
Eisenoxyd	1,93
Schwefelsäure	0,44
Kieselsäure	7,60
Kupfer	0
Arsenik	0

Die Analyse zeigt, dass eine etwas verwitterte Probe vorlag. Andere Analysen von Taylor und C. Hope bestätigen die Abwesenheit von Arsenik und zeigen einen Schwefelgehalt von 46,4 bis 50 Proc. Das Erz kommt ganz nahe unter der Oberfläche in einem Gange von über 1200 Meter Länge und in einer Breite von mindestens 2,5 Meter, meist jedoch 5 bis 9 Meter Breite vor, mit einem Fallen von 75 bis 85°, so dass man es am besten durch senkrechte Schächte abbaut. Die Mächtigkeit ist noch nicht bekannt, da man noch nicht hindurch gekommen ist. Nimmt man nur 30 Meter auf eine Länge von 600 Meter an, so hätte man schon über 500 000 Tonnen Erz, das sich ausbeuten liesse (diese Angaben und Schätzungen rühren von dem Ingenieur der Gesellschaft her). In den meisten Theilen des Ganges stellt das Erz einen Sand von Schwefelkies, gemengt mit wenig Quarz, vor und eignet sich deshalb namentlich vorzüglich für Etagenbrenner oder selbstthätige Schliech-Brenner. Die Grube der Davis-Company zu Charlemont, deren Erz zur Zeit von 4 Fabriken gebrannt wird, ist nur 200 Kilometer von New-York entfernt, also den Industriecentren viel näher als die oben erwähnte, und von einem Netzwerke von Eisenbahnen umgeben. Das Erz enthält im Durchschnitte 48,5 Proc. Schwefel, keine Spur von Arsen, Antimon oder Kobalt, auch wenig oder kein Zink, Blei und Calcium und weniger als 3 Proc. Kieselsäure. Es hat körnige Structur, lässt sich leicht von Hand brechen und gibt beim Brennen gute und

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 293.
2) Engineering Mining Journ. 37 S. 154 und 314.

reiche Gase; die Rückstände halten nicht über 3 Proc. Schwefel (vgl. J. 1883. 258).

Die deutsche Schwefelsäurefabrikation hat nach Mittheilungen von R. Hasenclever[1]) erhebliche Fortschritte gemacht, wie nachfolgende Zusammenstellung der Schwefelkiesförderung erkennen lässt. Dieselbe betrug in Tonnen in:

	Siegen	Goslar	Im übrigen preuss. Staate	Gesammt
1862	14 850	—	7 461	22 311
1863	28 765	—	5 934	34 699
1864	29 115	—	3 437	32 552
1865	34 060	—	4 187	38 247
1866	50 875	—	4 302	55 177
1867	71 835	1599	4 756	78 190
1868	90 100	2635	3 953	96 688
1869	64 789	2689	6 394	73 872
1870	92 048	3225	3 191	98 464
1871	110 432	3324	4 574	118 330
1872	144 745	3640	964	149 349
1873	123 172	1217	3 748	128 137
1874	120 326	1396	5 074	126 796
1875	110 899	904	12 173	123 976
1876	88 397	1334	21 071	110 802
1877	67 782	375	32 761	100 918
1878	60 960	23	34 767	95 750
1879	60 281	27	40 118	100 426
1880	62 296	25	49 914	112 235
1881	76 437	34	48 451	124 922
1882	111 159	88	46 714	157 961

Bei diesen statistischen Angaben bezieht Hasenclever die Schwefelsäure auf solche von 1,711 spec. Gew. bei $15^0 = 60^0$ B., da diese am meisten zum Versandt kommt, während G. Lunge (S. 282) die Berechnung auf sogen. Monohydrat, H_2SO_4, empfiehlt. — Die Hauptmengen Schwefelsäure wurden bisher noch aus deutschem Kiese hergestellt. Die Röstung geschieht für Stücke in bekannten Röstöfen mit drehbarem Rost und für Feinkies auf Platten im sogen. Perret'schen oder Malétra'schen Ofen. Die Abbrände der Erze von manchen Gruben (z. B. Schwelm und Lintorf) finden beim Hochofenbetriebe nützliche Verwendung, während für die ausgebrannten Kiese der Siegener Gruben ihres Zinkgehaltes und des in Folge davon bedingten hohen Schwefelgehaltes wegen bisher noch keine regelmässige Verwendung gefunden ist. Ungarischer Kies wird in Schlesien und in geringen Mengen norwegischer Kies in Norddeutschland geröstet und aus den Rückständen Kupfer gewonnen. Auch die Verwendung von spanischem Kupfer haltigem Schwefelkiese ist sehr bedeutend und nimmt von Jahr zu Jahr zu. Diese Erze werden in Deutschland seit 1877 eingeführt und jetzt von etwa 15 zum Theile sehr bedeutenden Fabriken geröstet, deren Kiesabbrände zu 75 Proc. nach Duisburg, zu 25 Proc. seit 1882 nach Ham-

1) Chem. Industrie 1884 S. 78.

burg gehen, um nach dem in England gebräuchlichen Verfahren verarbeitet zu werden. Spanischer Kies soll sich an den Hafenplätzen von 1885 an zur Hälfte des heutigen Preises stellen, wenn nur der Schwefelgehalt bezahlt wird. Die Lage der deutschen Gruben wird dann vorübergehend schwieriger werden, bis durch gesteigerte Schwefelsäure-Erzeugung wieder mehr Kies gebraucht werden wird. Die Schwefelkiesgruben haben bereits früher ihre Förderung zeitweise vermindern müssen, sowohl nach 1868, als die Versendungen nach England aufhörten, als 1877 nach Inbetriebsetzung der Duisburger Kupferhütte. Trotzdem erreichte nach den statistischen Notizen die örtliche Schwefelkieslieferung im preussischen Staate im Jahre 1882 ihren Höchstwerth mit 157 961 Tonnen. Ein sehr empfindlicher Wettbewerb entstand vor Jahren namentlich den mitteldeutschen Schwefelsäurefabriken durch die Verwerthung der im Hüttenrauche enthaltenen Schwefligsäure zur Schwefelsäurebereitung in Oker, Freiberg und Mansfeld. Diese Fabrikation bewirkte für einige Jahre ein erhebliches Sinken im Verkaufspreise der Schwefelsäure. Seitdem sich in Folge der geänderten Zollpolitik so viele vaterländische Industriezweige gehoben haben, stieg auch der Bedarf an Schwefelsäure bedeutend und ist heute die durch den genannten Hüttenbetrieb beschränkte Erzeugung im Verhältnisse zu dem inzwischen gewachsenen Verbrauche von Schwefelsäure nicht mehr gross. Zur Zeit hat eine erhebliche Schwefelsäurefabrikation aus Zinkblende in Rheinland-Westfalen und Oberschlesien begonnen, indem ausgedehnte Zinkhütten dazu übergegangen sind, die bei der Röstung der Blende erhaltene Schwefligsäure zur Darstellung von Schwefelsäure zu verwerthen. Aus Schwefel und sogen. Laming'scher Masse wird nur noch wenig Säure hergestellt. — Die gesammte deutsche Schwefelkiesförderung betrug im Jahre 1882: 158 409 Tonnen, die Ausfuhr (meist nach Belgien und Holland) 27 517 Tonnen, der deutsche Verbrauch somit 130 892 Tonnen, entsprechend etwa 183 250 Tonnen Schwefelsäure. Der Verbrauch von spanischem Kies stellt sich auf etwa 55 000 Tonnen mit etwa 165 Proc. Ausbringen. Der Verbrauch an ungarischem Kies mit etwa 155 Proc. Ausbringen beschränkt sich auf einige schlesische Fabriken, mag aber immerhin mit norwegischem Kies zusammen etwa jährlich 9000 Tonnen betragen. Die Erzeugung an Schwefelsäure in Freiberg, Mansfeld und Oker (Harz) beträgt jährlich etwa 40 200 Tonnen; aus Zinkblende wurden im Jahre 1882 etwa 30 000 Tonnen in Rheinland, Westfalen und Oberschlesien dargestellt und nur geringe Mengen aus Schwefel und Laming'scher Masse gewonnen. — Hiernach stellt sich die gesammte deutsche Schwefelsäuregewinnung folgendermaassen zusammen:

Aus deutschem Kies	130 892 Tonnen	zu 140 Proc.	183 249 Tonnen
Aus spanischem Kies . . .	55 000 „	„ 165 „	90 750 „
Aus ungarischem, norwegischem u. a. Kies	9 000 „	„ 155 „	13 950 „
In Oker, Freiberg, Mansfeld			40 200 „
Aus Zinkblende			30 000 „
			358 149 Tonnen

Gegen die Verwendung der Zinkblende besteht noch vielfach das Vorurtheil, dass die damit erzielten Gase für die Schwefelsäurebereitung ungünstig seien. Nach Hasenclever's Berechnung besteht aber das Gasgemenge für 100 Kilogrm.:

	Schwefel	Kies	Zinkblende
aus SO_2 .	69,8 Kubikm.	37,2 Kubikm.	23,0 Kubikm.
„ N .	262,2	192,3	129,7
„ Luft .	309,8	193,5	124,0
	641,8 Kubikm.	423,0 Kubikm.	276,7 Kubikm.

Daraus ergibt sich also in Vol.-Proc. an Schwefligsäure bei:

Schwefel	Kies	Blende
10,6	8,8	8,3 Vol.-Proc.

und es entstehen für 100 Kilogrm. Schwefel Gase bei Anwendung von:

Schwefel	Kies	Blende
642	800	840 Kubikm.

Die Kammerräume für die gleiche Schwefelsäuremenge müssen daher bei den verschiedenen Schwefelquellen im Verhältnisse von 642 bei Schwefel, zu 800 bei Kies und 840 bei Anwendung von Zinkblende wachsen. Die Vortheile bei der Verarbeitung von Schwefelkies sind also nicht erheblich im Vergleiche zur Zinkblende und, da bei letzterem Erz die Beimengung von Arsen sehr unbedeutend zu sein pflegt, so ergibt sich aus der Zinkblende in der Regel eine reinere Schwefelsäure als aus Kies.

Das Rösten der Zinkblende zur Herstellung von Schwefelsäure geschieht noch meist in den Oefen von Hasenclever und Helbig (vgl. J. 1878. 302). Den Vorschlägen, auch die in den Feuerungsgasen enthaltene Schwefligsäure und Schwefelsäure nutzbar zu machen, steht entgegen, dass den Röstgasen Flugstaub beigemengt ist, dass dieselben zur Absorption der Schwefligsäure abgekühlt werden müssen und der Schornsteinzug alsdann für die Röstöfen nicht hinreicht, dass endlich die Form, in welcher der Schwefel gewonnen wird, keine direkte Verwendung gestattet (vgl. S. 274). Mit günstigerem Erfolge sind für Zinkblende-Röstung die Bemühungen darauf gerichtet gewesen, die Röstöfen selbst derart zu verbessern, dass zur unmittelbaren Benutzung bei der Schwefelsäuredarstellung mehr Schwefel aus den Erzen gewonnen wird. Der von der Gesellschaft Vieille Montagne in Oberhausen gebaute Röstofen (vgl. J. 1883. 263) ist noch verbesserungsfähig, gibt aber immerhin schon recht befriedigende Betriebserfolge, da man einestheils vom Arbeiter unabhängig ist, anderentheils bei Lohnersparniss auf eine grössere Ausbeute an Schwefel als bisher mit Sicherheit rechnen kann. In dem Giesche'schen Ofen (S. 220) wird sich eine kiesfreie Zinkblende in für den Hüttenbetrieb genügender Weise wohl kaum entschwefeln lassen. — Die Chemische Fabrik Rhenania röstete versuchsweise Zinkblende in einem gusseisernen Rohre von 40 Centim. Durchmesser, in welchem nach Anordnung des Thelen'-

schen Apparates (vgl. J. 1880. 294) das Erz auf mechanischem Wege durch schneckenförmige Bewegung des Rührers von einem Ende zum anderen wagerecht bewegt wurde. Die Zinkblende enthielt in rohem Zustande 30 Proc. Schwefel. Das Rohr war von aussen geheizt und wurden von 3 zu 3 Stunden folgende Schwefelgehalte nachgewiesen: 23,4, 20,4, 15,2, 10,86, 6,9 4,4, 4,2. Beim Versuche, diese Röstung in grösserem Maassstabe auszuführen, bediente man sich einer halbrunden gusseisernen Pfanne von 2,5 Meter Durchmesser und 7 Meter Länge, wie solche zum Trocknen von Soda u. dergl. benutzt wird. Die Betriebserfolge waren aber durchaus nicht zufriedenstellend, weil das Erz in dem grossen Apparate vor Abkühlung schlechter als im engen Rohre geschützt werden konnte und die niedrige Temperatur einer guten Abröstung hinderlich war. Mit einem Röstofen von Eichhorn und Liebig (vgl. J. 1883. 197) wurden in 24 Stunden etwa 3 Tonnen geröstete Blende durchgesetzt, also für jede Abtheilung etwa 333 Kilogrm. Alle 6 Stunden wird an derselben Abtheilung eine Ladung gezogen und bleibt die Blende 36 Stunden in dem Ofen. In den auf einander folgenden Abtheilungen zeigte die Blende folgende Schwefelgehalte:

Rohes Erz . . .	31,2	31,2	31,2	31,2
Obere Sohle . .	28,0	28,8	24,3	24,2
2. Sohle . . .	24,8	22,7	19,7	21,5
3. Sohle . . .	16,1	16,5	12,3	17,3
4. Sohle . . .	8,8	12,5	9,9	?
5. Sohle . . .	7,8	7,8	5,4	5,6
Unterste Sohle .	0,96	0,9	1,29	1,33

Die Ofentemperatur betrug mitten auf der unteren Sohle 700 bis 750°, in den Endabtheilungen etwa 660°, so dass diese noch besser vor Abkühlung zu schützen sind. Es empfiehlt sich, für jeden Ofen einen besonderen Schornstein anzubringen, um etwaige Undichtigkeiten sofort erkennen zu können. Da diese Oefen allen Schwefel nutzbar machen, so sind dieselben nach Hasenclever den von ihm früher empfohlenen vorzuziehen (vgl. J. 1878. 302). Durch diese bessere Verwerthung der bei der Entschwefelung von Zinkblende entstehenden Röstgase erfährt namentlich die Schwefelsäuredarstellung in Rheinland und Westfalen, wo 40 Proc. der deutschen und 20 Proc. der Zinkerzeugung von Europa erfolgt, wieder eine sehr starke Vermehrung. Die in beiden Provinzen jetzt bestehenden 25 Schwefelsäurefabriken hatten i. J. 1880 zusammen 99 620 Kubikm. Kammerraum. Nach F. Curtius sind im Durchschnitte für den Betrieb einer Bleikammer 330 Tage im Jahre zu rechnen; nimmt man als Leistung für 1 Kubikm. und 24 Stunden 2 Kilogrm. Schwefelsäure von 60° B. an, so würden jährlich in den erwähnten 99 620 Kubikm. Kammerraum 65 749 Tonnen Schwefelsäure erzeugt werden. Hiervon werden von verschiedenen Fabriken zur Darstellung von Soda, Salpeter, Superphosphat u. dgl. 28 314 Tonnen selbst verbraucht und nur 37 435 Tonnen in den Handel gebracht. Die für den Verkauf von Schwefelsäure i. J. 1880 nöthigen Bleikammern entsprechen im Ganzen 56 720 Kubikm. Im J. 1881 wurden in beiden Provinzen

8000 Kubikm. Bleikammern errichtet, i. J. 1882 12 000 Kubikm. und i. J. 1883 15 570 Kubikm. und diente die in diesen neu errichteten Fabriken erzeugte Schwefelsäure fast nur für den Verkauf. Soll in den verbesserten Oefen der jetzt noch bei den Zinkhütten entweichende Schwefel condensirt werden, so sind hierzu weitere 20 000 Kubikm. Bleikammern neu herzustellen. Die neuen Anlagen sind zum Theile dazu bestimmt, die durch die verbesserten Röstöfen verfügbare Schwefligsäure zu condensiren; zum Theile sollen dieselben für Zinkhütten dienen, deren Röstgase bisher unbenutzt in die Atmosphäre gelangten. Jedenfalls wird durch das rasche Hinzutreten von im Ganzen 55 570 Kubikm. Kammerraum zu den schon vor 1880 betriebenen Bleikammern von 56 720 Kubikm. Gesammtinhalt zeitweise ein bedeutendes Uebermaass erzeugt.

Die Vorgänge in der Bleikammer sind namentlich durch die Arbeiten von F. Hurter (J. 1882. 240), sowie von Lunge und Naef (S. 284) näher erklärt worden. Bleikammern ohne Dach sind nicht vortheilhaft. Statt der aufrechten kantigen Ständer wählt man mit Vortheil das billigere Rundholz und sorgt dafür, dass Holz und Blei sich möglichst wenig berühren. Zur Ersparniss von Blei ist man dazu übergegangen, den Querschnitt der Kammern zu erweitern, und wurden in den letzten Jahren viele Kammern von 10 Meter Höhe und 10 Meter Breite gebaut. Statt des rechteckigen Querschnittes hat Hasenclever mit Erfolg die oberen Ecken gebrochen, weil sich diese Form einestheils der Dachconstruction anpasst, andererseits für die Ausnutzung des Kammerraumes beim Durchgange der Gase vortheilhaft zu sein scheint.

Ueber den Umfang der Schwefelsäure- und Sodafabrikation in England gibt G. Lunge[1]) bemerkenswerthe Mittheilungen, welche namentlich auf Angaben von F. Hurter beruhen. Darnach betrug die Einfuhr von Schwefelkies und Schwefel in englischen Tonnen (zu 1016 Kilogrm.):

Tabelle I Jahr	Schwefelkies eingeführt	Auf Kupfer verhüttete Abbrände	Kupferiger Schwefelkies verbrannt, berechnet	Rohschwefel eingeführt
1872	516 299	253 529	362 184	—
1873	520 939	323 910	462 729	—
1874	500 831	329 004	470 006	51 821
1875	539 256	365 368	521 954	55 876
1876	505 301	379 269	541 813	43 735
1877	680 033	427 954	611 363	54 167
1878	577 719	402 716	575 308	48 604
1879	481 622	385 874	551 250	41 012
1880	657 867	415 367	593 670	46 896
1881	542 046	396 737	566 767	40 561
1882	626 902	434 427	620 610	47 278
1883	600 673	439 156	627 365	43 882

1) Chem. Industrie 1884 S. 213.

Die nach dem Verhältnisse 70 : 100 aus der 2. Spalte berechneten und in der 3. Spalte eingetragenen Mengen Kies, verglichen mit den Mengen der 1. Spalte, zeigen, dass seit etwa 10 Jahren in England fast ausschliesslich Kupfer haltiger Schwefelkies verbrannt wird. Der Verbrauch an Schwefelsäure in England betrug, umgerechnet auf Monohydrat H_2SO_4:

Tabelle II Jahr	Erzeugt aus Pyriten	Pyritsäure verbraucht für Sulfat	Pyritsäure anderweitig verbraucht	Aus Rohschwefel	Insgesammt
1878	747 900	417 406	330 494	124 271	872 171
1879	716 625	445 265	271 360	116 884	833 509
1880	771 771	501 612	270 159	133 653	905 424
1881	736 797	475 724	261 073	115 599	852 396
1882	806 793	472 151	334 642	134 742	941 535
1883	815 574	484 252	331 322	125 064	940 638

Die erste Spalte zeigt, wie viel Schwefelsäure jährlich in England aus Pyriten gewonnen wurde, berechnet aus der 3. Spalte der Tabelle I. Da der so gut wie ausschliesslich angewendete kupferige Kies im Durchschnitte 48 Proc. Schwefel enthält, wovon 45 Proc. verbrannt werden, so kann das Ausbringen aus 100 Th. Pyrit = 130 Th. Monohydrat gleich gesetzt werden. Die 2. Spalte zeigt, wie viel Pyritsäure zur Darstellung von Sulfat aus Kochsalz verwendet wurde. Dies ist aus der 3. Spalte einer Tabelle berechnet, welche die Menge des zur Sulfatgewinnung verbrauchten Kochsalzes angibt. Man setzt in England allgemein 7 Kochsalz = 4 Pyrit, wobei zu berücksichtigen ist, dass das dortige Salz sehr feucht ist und meist nur 92 bis 93 Proc. NaCl enthält. Setzt man wiederum 100 Pyrit = 130 Monohydrat, so ergibt sich das Verhältniss 100 Kochsalz = 74,3 oder rund 75 Schwefelsäure, wonach die 2. Spalte Tabelle II berechnet ist. Die 3. Spalte gibt die für andere Zwecke, d. h. fast ausschliesslich für die Düngerfabrikation verbrauchte Pyritsäure; diese erfordert ausserdem noch sehr grosse Mengen Rohschwefelsäure in Form von schwefelsaurem Ammoniak, dessen Gesammtdarstellung i. J. 1883 sich auf 75 000 Tonnen belief. Der erhebliche Mehrverbrauch von Säure zur Düngerfabrikation stammt also von einer direkten Vermehrung der Schwefelsäuregewinnung. Die 4. Spalte zeigt die Menge der Säure aus dem Rohschwefel, dessen Ausbringen an Monohydrat man gleich 285 Proc. setzen kann. Von dem eingeführten Schwefel kommen etwa 90 Proc. zur Säurefabrikation, also nur etwa 4000 Tonnen jährlich auf alle anderen Zwecke, da in England die Ultramarinfabrikation sehr unbedeutend ist, die Bleicherei nur wenig, die Schiesspulverfabrikation etwa 633 Tonnen Schwefel verbraucht. Nun wird aber auf der anderen Seite eine nicht unbedeutende Menge von Schwefel im Lande selbst erzeugt, theils durch Ausbeutung der Sodarückstände, theils als Gasschwefel, welcher fast ganz zur Darstellung von

Schwefelsäure verwendet wird. Diese Menge kommt den obigen 4000 Tonnen mindestens gleich, beträgt aber vermuthlich sogar erheblich mehr. Man wird sich also gewiss von der Wahrheit nicht weit entfernen, wenn man den gesammten eingeführten Rohschwefel auf Schwefelsäure berechnet, wie dies in der 2. Spalte der Tabelle II der Fall ist. In der Nähe von London, in Lancashire u. a., gibt es eine ganze Reihe von Fabriken, welche Rohschwefel verwenden und ebenso gibt es eine ganze Reihe von Abnehmern, welche durchaus nur auf diesem Wege dargestellte Säure (brimstone acid) anwenden wollen. Nicht nur sind dies sämmtliche Bleicher, Weissblech- und andere Fabrikanten, bei denen man begreift, dass sie von Eisen und Arsen freie Säure selbst zu höherem Preise vorziehen, sondern auch das schwefelsaure Ammoniak z. B. wird grösstentheils mit Rohschwefelsäure bereitet und auch in anderen Fällen (z. B. zur Zersetzung von carbolsaurem Natron) besteht in England ein Vorurtheil zu Gunsten der Rohschwefelsäure, von welchem man in Deutschland nichts weiss. Der Preisunterschied ist sehr bedeutend. Man bezahlt in Lancashire auf der Fabrik 27 bis 30 Schilling für Pyritsäure von 60° B., dagegen 50 Schilling für Rohschwefel-Kammersäure von 50,5 bis 51° B. Bei diesem Preise werden die Säurefabriken gern Rohschwefel verwenden und muss man sich nur über die grosse Zahl der Abnehmer verwundern, welche sich dazu verstehen, einen so viel höheren Preis für ihre Säure anzulegen, sicher in sehr vielen Fällen ohne Nöthigung, aus blossem Vorurtheile. Lunge hat gezeigt, dass in Amerika der Werthunterschied zwischen der Säure aus Rohschwefel und derjenigen aus Pyrit ein viel geringerer zu sein braucht, da man daselbst genügende Mengen Pyrit frei von Arsen zur Verfügung hat (S. 277).

Nach dem Vorschlage der Berg- und Hüttenverwaltung in Königshütte (D. R. P. Nr. 28465) werden die Zink haltigen Kiesabbrände mit Chlornatrium geröstet und mit Salzsäure haltigem Wasser ausgelaugt. Die gewonnene Lösung wird erforderlichenfalles von Kupfer befreit und das in Lösung befindliche schwefelsaure Natron durch Abkühlen (sei es auf künstlichem oder auf natürlichem Wege) der Flüssigkeit bis zu der dem jeweiligen Concentrationsgrade derselben entsprechenden Temperatur ausgeschieden. Die zurückbleibende Zinklösung wird nach bekanntem Verfahren auf Zinkpräparate oder auf metallisches Zink weiter verarbeitet.

G. Lunge und P. Naef[1]) berichten über umfassende Versuche, welche namentlich in der Schwefelsäurefabrik von Schnorf in Uetikon ausgeführt wurden. Das dortige Kammersystem hat im Ganzen 3650 Kubikm. Inhalt und besteht aus 3 Kammern, Nr. 1: 42 Meter lang, 7,1 Meter breit, 7 Meter hoch, Nr. 2: 20 × 7,1 × 7 Meter, Nr. 3: 11 × 7,1 × 7 Meter. Dazu gehört ein Feinkiesofen nach Malétra mit 10 Abtheilungen, ein Gloverthurm von 3,3 Meter Durchmesser und 9 Meter Höhe und ein ungewöhnlich grosser Gay-Lussac-Thurm von

1) Chem. Industrie 1884 S. *5.

2,4 Meter Durchmesser und 17 Meter Höhe, also von 76,8 Kubikm. Inhalt, d. i. 2,1 Proc. vom Rauminhalte des Kammersystemes. Dieses System arbeitet unter gewöhnlichen Umständen ganz normal. Der Salpeter wird ausser in Form von Nitrose durch die bei der Fabrikation von Eisenbeize (Rouille) entwickelten Gase eingeführt und kann auch in dieser Form aufs Genaueste controlirt werden. Man braucht im Jahresdurchschnitte 1,4 Proc. Salpetersäure 36° B. auf den Pyrit, oder 2,2 Proc. $NaNO_3$ auf den Schwefel, was gewiss sehr günstig ist. Zur Ausführung der Versuche wurden an verschiedenen Stellen des Systemes Bleirohrstutzen angelöthet, in welche Kautschukstopfen mit zwei Löchern eingesetzt waren. Durch eine der Bohrungen ging ein 1,5 Meter tief in die Kammer eintretendes Glasrohr zur Absaugung der Gasproben, durch die zweite ein Thermometer. Die Gase wurden durch ein langes, mit Baumwolle gefülltes Rohr von Schwefelsäure befreit und durch Natronlauge gesaugt, welche N_2O_3, N_2O_4 und SO_2 absorbirt, dann durch Chamäleon zur Absorption von NO; der im Aspirator bleibende Gasrückstand konnte nur Sauerstoff und Stickstoff enthalten, wovon der erstere direkt, der zweite durch Differenz bestimmt wurde. Die Chamäleonlösung wurde mit überschüssiger Eisenvitriollösung von bekanntem Titer versetzt, mit neuem Chamäleon zurücktitrirt und dadurch das NO bestimmt. Zu grösserer Sicherheit wurde das Chamäleon meist noch nach der Titration mit Eisenlösung im Ventilkolben gekocht und von Neuem zurücktitrirt, namentlich wenn die Analyse viel SO_2 ergeben hatte. In der Natronlauge wurde bestimmt: a) der Schwefelgehalt durch Oxydation mit Bromwasser und Fällung mit Chlorbaryum; b) der Sauerstoffverbrauch durch Einlaufenlassen aus der Bürette in eine gemessene Menge von reiner Chamäleonlösung, c) der Stickstoffgehalt durch Analyse im Nitrometer oder nach der Eisenmethode. Indem man den Sauerstoffverbrauch für SO_2 aus a berechnete und von b abzog, konnte man nach der gewöhnlichen Methode aus a, b und c Stickstofftrioxyd und Tetroxyd neben einander berechnen. Leider erwies sich dieses Verfahren in vorliegendem Falle als ungenau, offenbar weil Natronlauge eine theilweise Zersetzung der Salpetrigsäure bewirkt. Dagegen ergab die Peligot'sche Eisenmethode genaue Resultate; es wurde aber ein Theil des entstandenen schwefligsauren Salzes durch den Sauerstoff der durchgesaugten Gase zu Sulfat oxydirt. Man kann daher nur dann Natronlauge als Absorptionsmittel anwenden, wenn man auf die quantitative Trennung von N_2O_3 und N_2O_4 verzichtet; wo es auf diese ankommt, ist sie unbrauchbar. Uebrigens wäre in der ersten Kammer, wo eine verhältnissmässig grosse Menge von SO_2 gegenüber den Stickstoffsäuren vorhanden ist, die beschriebene Methode schon darum nicht anwendbar für Trennung von N_2O_3 und N_2O_4, weil die unvermeidlichen kleinen Versuchsfehler bei der grossen Menge der SO_2 auf die Bestimmung der geringen Mengen Stickstoffsäuren einen ganz bedeutenden störenden Einfluss haben. Da auch Versuche mit Chamäleon als Absorptionsmittel in diesem Falle durchaus missglückten, so musste man darauf verzichten, in der ersten

Kammer quantitativ zwischen N_2O_3 und N_2O_4 zu unterscheiden. Bei der zweiten und dritten Kammer und dem Gay-Lussac-Thurme, wo die Schwefligsäure so sehr zurücktritt, wurde das Gasabsaugerohr mit einem T-Rohre verbunden, an dessen beide Schenkel sich U-Röhren anschlossen. Der eine Schenkel führte zu vier U-Röhren, von denen drei mit concentrirter Schwefelsäure, die letzte mit $^1/_5$-Normal-Chamäleon beschickt waren. Der zweite Schenkel setzte sich in ein Rohr fort, welches eine 0,5 Meter lange Schicht Baumwolle zur Zurückhaltung von mechanisch aus der Kammer fortgerissener Schwefelsäure enthielt, und stand mit zwei U-Röhren in Verbindung, welche Natronlauge zur Bestimmung von SO_2 enthielten. Am Ende jedes der beiden Röhrensysteme befand sich ein Aspirator. Man bestimmte nun in dem so angesammelten und gemessenen Gasrückstande den Sauerstoff und in dem Inhalte der Natronröhren die Schwefligsäure durch Oxydation mit Bromwasser, Ansäuern mit Salzsäure und Fällung mit Chlorbaryum. Das Chamäleon wurde mit überschüssiger titrirter Eisenvitriollösung versetzt und wieder mit 0,1-Normal-Chamäleon bis zur Rosafärbung zurücktitrirt. Da an dieser Stelle ein Gehalt an Stickoxyd, namentlich bei stark gelben Kammern, sehr unwahrscheinlich war, so wurde die übrigens stets sehr unbedeutende Menge des zersetzten Chamäleons auf N_2O_3 verrechnet, nämlich 1 Kubikcentim. 0,1-Normal-Chamäleon = 0,558 Kubikcentim. N_2O_3. In der Schwefelsäure wurde N_2O_3 und N_2O_4 neben einander durch Ermittelung des Gesammtstickstoffgehaltes als Stickoxyd im Nitrometer und des Sauerstoffverbrauches beim Einlaufenlassen in 0,1-Normal-Chamäleon bestimmt. Natürlich wurde von letzterem der durch die Schwefligsäure in Anspruch genommene Sauerstoff abgezogen.

Die Versuche über die Anwesenheit von Untersalpetersäure in einem normal arbeitenden Kammersysteme waren bei möglichst normalem und gleichmässigem Kammergange ausgeführt und zwar so, dass die erste Kammer hell, die zweite ziemlich gelb und die dritte stark gelb gehalten wurde. Auf dem Gay-Lussac-Thurme war beständig ein schwach gelber Dampf sichtbar. Die Analysen ergaben, dass in einer normal arbeitenden Kammer sich keine Untersalpetersäure findet, dass hier vielmehr Salpetrigsäure vorwaltet, welche örtlich durch Schwefligsäure zu Stickoxyd reducirt, aber stets augenblicklich durch zuströmenden Sauerstoff wieder regenerirt wird. Ist jedoch in den Bleikammern ein grosser Ueberschuss von Salpetergasen vorhanden, so entsteht Untersalpetersäure, somit nur unter abnormen Umständen und nur im hinteren Theile des Systemes; sie nimmt also keinen wesentlichen Antheil an dem Bildungsprocesse der Schwefelsäure in den Bleikammern. Die Bildung von Untersalpetersäure in der letzten Kammer erfolgt nur bei sehr grossem Ueberschusse von Salpetergasen, und zwar einmal, weil dann daselbst nur äusserst wenig Schwefelsäure in der Kammeratmosphäre vorhanden ist und weil die reducirende Wirkung der Schwefligsäure wegen deren fast völligem Zurücktreten nicht eintritt. Der Sauerstoffgehalt der Gase hat keinen Einfluss auf die Bildung von N_2O_4 in den



Bleikammern; bei starkem Ueberschusse von Salpetergasen erscheint N_2O_4, selbst wenn abnorm wenig Sauerstoff vorhanden ist, bei normaler Salpeterzufuhr aber nicht, selbst wenn aussergewöhnlich viel Sauerstoff vorhanden ist.

Zu Uetikon befindet sich ein Apparat von Lasne und Benker (vgl. J. 1882. 257). Die damit erzielten Resultate sind in so fern günstig, als sofort mit dem Einlassen von Schwefligsäure die gelben Dämpfe am Gay-Lussac-Thurme verschwinden, ohne dass ein merklicher Ueberschuss von Schwefligsäure vorhanden wäre; aber es lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, dass ein wesentlicher Vortheil dadurch erzielt werde, da die im Grossen beobachteten quantitativen Differenzen doch unbedeutende sind. Genaue Versuche waren nicht ausführbar, weil der Apparat ausbesserungsbedürftig war. Die Gasproben auf dem Gay-Lussac-Thurme ergaben mit den gleichzeitig aus den Kammern entnommenen u. a. folgende Resultate in Procent:

		3. Kammer	Gay-Lussac
I)	Sauerstoff	6,20	—
	Stickstoff	93,59	—
	SO_2	0,0006	—
	N_2O_3	0,210	0,029
	N_2O_4	0	0

		3. Kammer	2. Kammer	Gay-Lussac	Nitrose (60° B.)
II)	Sauerstoff	5,32	5,61	—	—
	Stickstoff	94,43	94,14	—	—
	SO_2	0,0004	0,064	—	—
	N_2O_3	0,195	0,189	0,022	1,52
	N_2O_4	0,051	0	0,002	0

		3. Kammer	Gay-Lussac	Nitrose (59° B.)
III)	Sauerstoff	5,50	—	—
	Stickstoff	94,25	—	—
	N_2O_3	0,246	0,018	1,52
	N_2O_4	0,005	0,001	0

In dem Kammersysteme wurden täglich 2700 Kilogrm. Schwefel (aus 6 Tonnen Pyrit) verbrannt, also in 24 Stunden $7 \times 2700 =$ 18900 Kubikm. Gase entlassen. Hieraus berechnet sich der tägliche Verlust an N_2O_3 und N_2O_4 durch Nichtabsorption im Gay-Lussac-Thurme:

Versuch	N_2O_3	NaNO₃ Kilogr.	NaNO₃ Proc. des Schwefels	NaNO₃ Proc. des Pyrites	Salpetersäure 38° B. Kilogr.	Salpetersäure 38° B. Proc. des Schwefels	Salpetersäure 38° B. Proc. des Pyrites
I	5481	41,65	1,54	0,69	61,93	2,29	1,03
II	4347	33,13	1,22	0,55	49,12	1,81	0,81
III	3591	27,29	1,01	0,45	40,57	1,50	0,67
Das System arbeitet mit einem Verluste von:							
			2,2	1,0	—	3,1	1,4

Trotz der aussergewöhnlichen Grösse des Gay-Lussac-Thurmes entsteht mithin noch ein grosser Verlust durch unvollständige Absorption der Gase. In Fabriken, welche mit kleineren Thürmen arbeiten, wird dieser

Verlust noch grösser sein. Da ausserdem durch die Kammersäure Stickstoffverbindungen mit fortgeführt werden, so ergibt sich, dass bei richtiger Construction und normalem Gange des Kammersystemes der Verlust an Salpeter durch zu starke Reduction, wenn überhaupt vorhanden, nur gering sein kann. Die Versuche zeigen ferner, dass nicht, wie man oft glaubt, die gelben Dämpfe in den Austrittsgasen des Gay-Lussac-Thurmes aus N_2O_4 bestehen. Bei schwach gelber Farbe bestehen dieselben nur aus N_2O_3; bei stark gelber Färbung der Kammern tritt N_2O_4 im Eintritts- und dann auch im Austrittsgase des Thurmes auf. Die Nitrosen enthielten nur N_2O_3, auch wenn in den Kammergasen N_2O_4 enthalten war. Versuche bei absichtlich heller gehaltenen Kammern, also bei merklichem Ueberschusse an Schwefligsäure ergaben folgende Resultate:

	I		II		III		IV	
	3. Kammer	Gay-Lussac	3. Kammer	Gay-Lussac	3. Kammer	Gay-Lussac	3. Kammer	Gay-Lussac
O . .	5,81		5,79		5,91		6,00	
N . .	94,00		94,05		93,94		93,78	
N_2O_3 .	0,155	Spur	0,132	0,0004	0,111	0,0011	0,169	0,009
N_2O_4 .	0	„	0	0	0	0	0,001	0
NO .	0,003	0,0046	0,012	0,0104	0,020	0,017	0,014	0,0066
SO_2 .	0,037	0,044	0,013	0,026	0,020	0,037	0,036	0,0346

Wenn also die aus dem Gay-Lussac-Thurme abziehenden Gase noch etwas Schwefligsäure enthalten, so entweichen nur höchst geringe Mengen von N_2O_3 und N_2O_4, — dagegen Stickoxyd und zwar hiervon jedenfalls etwas grössere Mengen, als die Analysen zeigen, da die Absorption dieses Gases in so grosser Verdünnung bei der Analyse schwerlich vollständig sein wird. Immerhin stellt sich der Verlust an allen Salpetergasen entschieden bedeutend geringer als bei stark gelben Kammern, nämlich auf 0,13 bis 0,65 Proc. Salpeter auf den Schwefel, gegenüber 1 bis 1,5 Proc. Es wird mithin in Bezug auf Salpeterverbrauch von Vortheil sein, mit einem (natürlich ganz geringen) Ueberschusse an SO_2 zu arbeiten. Gerade hierin mag ein Vortheil des Verfahrens von Lasne und Benker liegen, da man bei diesem mit stark gelber Kammer (also auch mit stärkerem Einsatze an Pyrit) arbeiten und doch im Thurme noch eine Correctur durch Einlassen von Schwefligsäure vornehmen kann. Freilich muss dies mit grösster Vorsicht geschehen, damit keine Reduction zu Stickoxyd eintritt, und andererseits begreift man, dass von geschickten Praktikern auch ohne jenes Verfahren die richtige Zusammensetzung der Gase erreicht werden kann.

Nach entsprechenden Versuchen in Widnes sind hier die Salpeterverluste grösser sowohl im Gay-Lussac-Thurme, als im ganzen Systeme und der auf den ersteren fallende Theil des Verlustes geringer. Die

Versuche bestätigen, dass bei starkem Salpeterüberschusse, wo sogar die aus dem Gay-Lussac-Thurme austretenden Gase noch gelb waren, allerdings N_2O_4 auftritt, aber bei schwächerer Salpeterzufuhr nur N_2O_3. Ueber die Vertheilung der Gase und das Fortschreiten des Processes in den Bleikammern ist die weitaus wichtigste neuere Arbeit von Hurter (J. 1882. 240) geliefert. Nach den Versuchen von Lunge und Naef nimmt bei normalem Kammergange der Gehalt an Schwefligsäure vom Eingange bis zur Mitte der 1. Kammer sehr schnell ab, nämlich von etwa 7 auf 1,7 bis 1,9 Proc.; demnach ist hier schon etwa 70 Proc. der Schwefligsäure in Schwefelsäure übergegangen, wie es auch die früheren Beobachter fanden und auch mit der Theorie von Hurter sehr gut stimmt. Von der Mitte bis zum Ende der 1. Kammer nimmt die SO_2 sehr wenig ab, entsprechend einer Verwandlung von etwa 4 Proc. der Anfangsmenge in Schwefelsäure. Mit dem Eintritte in die 2. Kammer erfährt die Reaction eine plötzliche Steigerung; in der Mitte derselben ist nur noch 0,2 bis 0,4 Proc. Schwefligsäure vorhanden, so dass auf diesem Wege 20 Proc. derselben in Schwefelsäure verwandelt sind. Von da ab bis an das Ende des Systemes geht die Oxydation bei der grossen Verdünnung der Gase sehr langsam vor sich und, damit sie die praktisch mögliche Grenze erreicht (absolut vollständig wird sie nie sein), muss man eben noch ziemlich bedeutenden Kammerraum aufwenden. Bei zu geringer Zufuhr an Salpetergasen nimmt die Schwefligsäure weniger schnell ab und der Process schiebt sich mehr in die 2. und 3. Kammer vor. — Somit ergibt sich, dass die Schwefelsäurebildung in der ersten Kammer zunächst mit grosser Energie, im hinteren Theile der Kammer aber schon sehr träge stattfindet und dass die Reaction beim Eintritte in die 2. Kammer wieder lebhafter, also ruckweise verstärkt wird. Hierfür ist keine andere Erklärung zu finden, als dass im letzten Theile der 1. Kammer, bei der grossen Verdünnung der Gase mit 90 Proc. Stickstoff, die Schwefligsäure-Moleküle nicht hinreichend N_2O_3 und Sauerstoff vorfinden, die wieder an anderen Stellen angehäuft sind, dass dann aber beim Durchziehen durch das Verbindungsrohr eine innige Mischung der Gase, befördert durch eine schwache Pressung, stattfindet, so dass die vorher bei der grossen Verdünnung von einander getrennten Moleküle der drei aktiven Gase einander wieder nahe genug kommen, um gegenseitig zu reagiren. Hiernach wäre also das beste System eine grössere Anzahl von kleineren Kammern. Freilich ist man, wesentlich aus Rücksicht der Ersparniss an Blei und Raum, in neuerer Zeit hiervon zurückgekommen und manchmal sogar dazu übergegangen, das ganze System in eine einzige Kammer zu verlegen. Aber letzteres muss sich nicht bewährt haben, denn es ist höchst selten und man ist davon meist wieder zu dem Systeme mehrerer Kammern zurückgekommen. Es scheint, als ob das öftere Hindurchleiten durch Verbindungsröhren und die dadurch bewirkte Mischung vortheilhaft ist (vgl. J. 1881. 162). Die aufgestellten Diagramme zeigen, dass die normalen Versuche der Verfasser gut mit der Hurter'schen Theorie übereinstimmen.

Um über die vollständige Mischung der Gase Auskunft zu bekommen, wurden gleichzeitig in drei verschiedenen Höhen in der Mitte der Kammer und an einer Seite, zusammen also 6 Proben entnommen:

	Oben		Mitte		Unten	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen	Innen	Aussen
I) Sauerstoff . .	7,34	7,12	7,76	7,36	6,93	7,39
Stickstoff . .	90,43	91,07	89,98	90,78	90,71	90,85
SO_2	2,03	1,66	2,08	1,67	2,18	1,58
NO	0,08	0,08	0,08	0,10	0,10	0,10
N_2O_3	0,12	0,08	0,11	0,09	0,07	0,08
II) SO_2	2,20	1,96	2,03	1,82	2,04	1,93

Die Zusammensetzung der Gase in der ersten Kammer ist somit über den ganzen senkrechten Querschnitt eine zu gleichförmige, als dass man annehmen könnte, die Röstgase stiegen erst in die Höhe, um dann langsam herunter zu sinken. Vielmehr mischt sich augenscheinlich das aus dem Gloverthurme eintretende Röstgas schnell schon im vordersten Theile der ersten Kammer mit den in dieser befindlichen Gasen. Es wird deshalb auf die Stelle der Ein- und Ausmündung der Verbindungsrohre der Kammern nicht sehr viel ankommen. — Die Analysen gleichzeitig an verschiedenen Stellen desselben Vertikalquerschnittes der ersten Kammer entnommener Gasproben zeigen immerhin eine gewisse Verschiedenheit, und zwar in der Mitte und innen einen etwas grösseren Gehalt an Schwefligsäure und an Sauerstoff als oben, unten und aussen. Hiernach würde es scheinen, als ginge die Reaction zwischen Schwefligsäure und Sauerstoff in der Nähe der Wände der Kammer etwas schneller vor sich als im Centrum derselben (vgl. J. 1882. 239).

Eingehende Versuche über die Temperaturverhältnisse in den Bleikammern ergaben, dass die Temperatur der in das Kammersystem eintretenden Gase anfangs noch ein wenig steigt in Folge der starken Reaction; sie fängt aber bald an zu sinken, anfangs langsam, im hinteren Theile des Systemes aber stärker, weil dort eine sehr geringe chemische Reaction stattfindet. Bei stärkerer Beschickung der Oefen und entsprechender höherer Beanspruchung der Kammern erhöht sich deren Temperatur: im vorliegenden Falle bei Reduction des Kammerraumes von 1,8 auf 1,3 Kubikm. für 1 Kilogrm. Schwefel um 9 bis 10° in der ersten und zweiten Kammer, um 5 bis 6° in der dritten Kammer. Die Temperatur nimmt bei äusserer Luftwärme von 19° innerhalb der Kammer bis 25 Centim. von der Kammerwand um 3°, bis zum Centrum im Ganzen um 8° zu. An der Kammerdecke ist sie sowohl seitlich, als auch im Centrum höher als weiter unten (in der Mitte der 1. Kammer etwa 4 bis 5°). Diese Temperaturunterschiede in demselben Vertikalquerschnitte entsprechen keineswegs irgend genau einer schwächeren oder stärkeren chemischen Reaction, da die anderen Beobachtungen das Gegentheil beweisen, und müssen auf rein physikalische Ursachen, wie Ausstrahlung durch die Kammerwände, zurückgeführt werden. Sie sind aber vereinbar mit der Theorie, dass die Gase sich in Schraubenlinien

den Wänden der Kammer entlang bewegen, während das Centrum eine langsamere Bewegung hat. Die Anwendung von zerstäubtem Wasser statt Dampf hat auf die Kammertemperatur keinen erheblichen Einfluss.

Ueber die Vertheilung und Condensation der Gase in den Bleikammern hat J. Mactear[1]) ebenfalls Versuche angestellt. Nachfolgende Tabelle I zeigt die verhältnissmässige Zusammensetzung der Gase beim Durchgang durch ein System von 6 Kammern, welches mit Glover- und Gay-Lussac-Thurm arbeitet. Dabei ist angenommen, dass die Menge der vorhandenen Salpeterverbindungen 10 Proc. $NaNO_3$ auf den verbrannten Schwefel beträgt, und dass das Austrittsgas 10,4 Proc. Sauerstoff enthält.

Tabelle I.

	Glover-Thurm							Gay-Lussac-Thurm	
	Eintrittsgas Procente	Eintritt I. Kammer	Eintritt II. Kammer	Eintritt III. Kammer	Eintritt IV. Kammer	Eintritt V. Kammer	Eintritt VI. Kammer	Eintrittsgas	Austritt ins Kamin
hwefligsäure .	6,325	6,318	4,461	2,630	1,402	0,704	0,261	0,035	0,035
ur Verwandlung von SO_2 zu SO_3 nöthiger Sauerstoff	3,155	3,151	2,220	1,302	0,686	0,336	0,113	—	—
em für Fe_2O_3 u. SO_3 verbrauchten Sauerstoff entsprechender Stickstoff .	45,620	45,206	46,598	47,971	48,892	49,415	49,748	49,917	49,978
eberschüssiger Sauerstoff (am Austritt) . .	9,414	9,403	9,693	9,978	10,169	10,278	10,347	10,382	10,395
ntsprechender Stickstoff . .	35,486	35,803	36,905	37,993	38,722	39,137	39,400	39,534	39,582
$_2O_4$	—	0,119	0,123	0,126	0,129	0,130	0,131	0,132	0,010
Zusammen	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Tabelle II (S. 292) gibt das Verhältniss der in den verschiedenen Kammern während einer Woche gebildeten Schwefelsäuremengen, wenn der Verlust 1,149 Proc. H_2SO_4 auf den verbrannten Schwefel beträgt.

In Tabelle III (S. 292) vergleicht Mactear die Schwefelsäurebildung in Systemen mit Kammern verschiedener Grössen und Construction.

---

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. *224.

Tabelle II.

Nr. der Kammer	Producirte Säure Tonnen	Entsprechende Menge H_2SO_4 (100 Proc.) Tonnen	Ueberschuss an Wasser Tonnen	In den einzelnen Kammern producirte H_2SO_4 Procente
1	23,52	19,89	3,63	32,20
2	22,59	18,68	3,91	30,26
3	20,35	14,89	5,46	24,11
4	10,23	4,35	5,88	7,04
5	5,84	3,09	2,75	5,00
6	2,19	0,86	1,33	1,39
Zusammen	84,72	61,76	22,96	100,00

Tabelle III.

Vergleich der Condensation in Kammersystemen von verschiedener Grösse und Construction.

Nr. der Kammer	System A	System B	System C	System D	System E	System H	System K	System N[1]	O 1 in 2 } in 3 in 4 } 5 u. 6	System P	System Q
1	31,50	32,20	32,5	38,4	34,1	63,85	78,57	89,68	27,2	26,1	32,0
2	29,27	30,26	24,8	35,2	20,03	36,15	21,43	*5,15	15,9	31,3	29,0
3	18,71	24,11	19,3	15,6	19,66	—	—	*5,17	24,8	20,4	17,5
4	10,32	7,04	15,5	6,2	18,15	—	—	—	20,2	11,8	13,7
5	6,45	5,00	5,8	3,2	7,25	—	—	—	7,8	7,9	5,4
6	3,75	1,39	2,1	1,4	0,54	—	—	—	4,1	2,4	2,4
7	—	—	—	—	0,27	—	—	—	—	—	—
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99,9	100

Ueber die Bildung der Schwefelsäure in den verschiedenen Höhen der Kammern hat der Verfasser eine längere Versuchsreihe an einem System ausgeführt, welches durch senkrechte Zwischenwände in 6 Abtheilungen getheilt war. Das Gas trat in jede dieser Abtheilungen unten ein und oben aus. Zur Messung der gebildeten Schwefelsäure wurden in den Höhen von 3 Fuss 9 Zoll (1,13 Meter), 7 Fuss 4 Zoll (2,23 Meter) und 11 Fuss 3 Zoll (3,42 Meter) Tische von genau 1 Quadratfuss (0,0929 Quadratm.) Oberfläche aufgestellt, und die gesammelte Säure während längerer Zeit gemessen. Zuerst zeigten sich je nach Witterung und Lufttemperatur sehr unregelmässige Resultate, weil die an der

1) Bei N waren die Kammern von verschiedener Grösse. Die 2. und 3. Kammer zusammen waren nur etwa $^1/_3$ so gross wie die 1. Bei O waren alle Kammern von der gleichen Grösse. Sie waren mit 2 Pyritöfenbatterien verbunden. Das Gas der einen ging durch die 1. und 2. Kammer, das der andern durch die 3. und 4. Das aus der 2. und 4. Kammer austretende Gas ging gemeinsam durch Kammer 5 und 6.

Kammerdecke condensirte Säure in die Tische hineintropfte. Es wurden daher über denselben Deckel aufgehängt, deren Entfernung von den Tischen verändert werden konnte. In den Tabellen IV bis X sind die unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die Tabellen IV, VI und VIII geben das Verhältniss der auf den verschiedenen Tischen gebildeten Schwefelsäuremengen. Die unten gesammelte Menge ist immer als 100 angenommen und die anderen darauf berechnet. In den Tabellen V, VII und IX sind die gleichen Resultate auf 100 Th. Schwefelsäuremonohydrat umgerechnet. — Bei der Vergleichung dieser Zahlen zeigt sich, dass die in den verschiedenen Höhen condensirten Schwefelsäuremengen fast gleich sind. Wenn wir

Tabelle IV.

Durchschnitt von 19 Wochen; keine Deckel über den Säuretischen.

Säure-tische	Kammer I		II		III		IV		V		VI	
	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.
Oben	100	55,5	100	59,5	100	56,9	100	50,9	100	42,7	100	44,1
Mitte	100,1	54,7	95,2	57,4	13,5	56,3	81,4	51,5	106	40,8	72,1	43,8
Unten	102,4	55,0	103	58,4	113,8	56,0	87,5	52,7	100,9	37,4	63,0	41,6

Tabelle V.

Durchschnitt von 19 Wochen; keine Deckel über den Säuretischen.

Kammern		I	II	III	IV	V	VI
Auf 100 H_2SO_4 (100 Proc.) wurden gebildet	Oben	33,0	33,0	30,5	37,1	31,5	42,3
	Mitte	33,1	32,2	34,6	30,2	33,5	30,5
	Unten	33,9	34,8	34,9	32,7	35,0	27,2
In den verschiedenen Kammern gebildete Procente der Gesammtproduktion		26,1	31,3	20,4	11,8	7,9	2,4

Tabelle VI.

Wöchentlicher Durchschnitt. Die Deckel waren dicht unter der Kammerdecke angebracht.

Säure-tische	Kammer I		II		III		IV		V		VI	
	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.	Ver-hältn.	° B.
Oben	100	56,3	100	59,2	100	49,0	100	43,1	100	37,4	100	41,2
Mitte	105,8	57,9	80	57,9	111,7	50,0	77,4	41,2	74,3	35,0	67,8	37,4
Unten	83,6	56,3	112,5	57,4	112,4	49,4	97,3	42,7	75,2	37,4	72,1	38,6

Tabelle VII.

Wöchentlicher Durchschnitt. Die Deckel waren dicht unter der Kammerdecke angebracht.

Kammern		I	II	III	IV	V	VI
Auf 100 H_2SO_4 (100 Proc.) wurden gebildet	Oben	34,54	34,11	30,85	36,40	40,0	40,4
	Mitte	36,55	27,50	34,46	28,20	29,0	28,2
	Unten	28,91	38,40	34,69	35,40	31,0	31,4
In den verschiedenen Kammern gebildete Procente der Gesammtproduktion		38,4	35,2	15,6	6,2	3,2	1,4

Tabelle VIII.

Wöchentlicher Durchschnitt. Die Deckel waren 0,3 Meter über den Tischen angebracht.

Säuretische	Kammer I		II		III		IV		V		VI	
	Verhältn.	° B.	Verhältn.	° B.	Verhältn.	° B.	Verhältn.	° B.	Verhältn.	° B.	Verhältn.	° B.
Oben	100	55,6	100,0	57,4	100	55,0	100	53,0	100	49,4	100	49,0
Mitte	95	55,0	70,0	53,9	106	55,5	87	52,7	95	43,1	85	47,4
Unten	84	54,1	99,6	56,3	120	55,8	93	52,7	92	47,1	97	48,1

Tabelle IX.

Wöchentlicher Durchschnitt. Die Deckel waren 0,3 Meter über den Tischen angebracht.

Kammern		I	II	III	IV	V	VI
Auf 100 H_2SO_4 wurden gebildet	Oben	36,18	37,7	31,7	36,3	35,6	34,6
	Mitte	33,80	26,5	33,6	31,0	32,8	32,4
	Unten	30,02	35,8	34,7	32,7	31,6	33,0
In den verschiedenen Kammern gebildete Procente der Gesammtproduktion		32,0	29,0	17,5	13,7	5,4	2,4

Tabelle X.

Zusammenstellung.

	19wöchentliches Durchschnittsresultat bei unbedeckten Säuretischen	Wöchentliches Durchschnittsresultat bei Anwendung von Deckeln unter der Decke der Kammer		Wöchentliches Durchschnittsresultat bei Anwendung von Deckeln in der Entfernung von 0,3 Meter über den Säuretischen
		a	b	
Oberer Säuretisch	35	36	36	35
Mittlerer Säuretisch	32	31	33	32
Unterer Säuretisch	33	33	31	33

in der Kammer drei Höhenzonen *A*, *B* und *C* annehmen, so ist: obere Zone = *A*, mittlere Zone = *A* + *B* und untere Zone = *A* + *B* + *C*. Wie aber aus den Versuchen hervorgeht, ist: $A = A + B = A + B + C$; *B* und *C* ist daher *o*, d. h. es wird der grösste Theil der Schwefelsäure in der obersten Zone gebildet.

Auch bei den Gasanalysen in verschiedener Höhe zeigt sich eine grosse Uebereinstimmung.

	Zone Obere	Zone Mittlere	Zone Untere
SO_2 Gramm in 1 Liter als SO_3	0,126	0,112	0,108
SO_3 Gramm in 1 Liter gesammt als SO_3 . .	0,159	0,159	0,161
Gesammt vorhanden als SO_2 . . . . Proc.	21	26	33
Sauerstoff nach Absorption der Säure . Proc.	10,7	10,9	10,9
Sauerstoff nach Oxydation von SO_2 . . .	9,0	9,3	9,3

Wenn man diese Analysen wie die obigen Tabellen berechnet, so erhält man:

	Gesammtmenge als SO_3	als SO_2	als SO_3	Procent SO_3
Oben . .	100	100	100	63
Mitte . .	96	89	124	15
Unten . .	101	86	157	22
				100

Nach den Erfahrungen des Verfassers ist die Oberflächencondensation bei der Schwefelsäurebildung von der grössten Wichtigkeit. Ein Säuretisch von 1 Quadratfuss (0,092 Quadratm.) Oberfläche gab in 24 Stunden 708,75 Grm. Schwefelsäure. Als aber 12 Glasplatten von 0,3 Meter Länge und 0,15 Meter Breite in vertikaler Stellung jede 14 Centim. von der anderen entfernt in denselben gebracht wurden, betrug die gesammelte Schwefelsäure 1644 Grm. Wenn die Platten wagerecht gelegt wurden, so erhielt man in 24 Stunden 3226 Grm. H_2SO_4. Im ersten Falle betrug die Condensation auf dem Glase 79 Grm., im zweiten 209 Grm. für 1 Quadratfuss (0,092 Quadratm.) Oberfläche. Wenn man die ohne Anwendung der Glasplatten gesammelte Schwefelsäuremenge als 100 annimmt, so hat man folgende Zusammenstellung:

Säuretisch allein	100
Säuretisch mit senkrechten Glasplatten . .	231
Säuretisch mit wagerechten Glasplatten . .	455

Weitere Versuche wurden mit Oberflächencondensatoren angestellt, welche in drei verschiedenen Höhen paarweise angebracht waren. Um ein Auftropfen von Säure aus dem oberen Theile der Kammer zu verhindern, wurde je einer der Condensatoren bedeckt. Die Säure wurde während mehreren Monaten täglich gemessen.

	Unbedeckter Säuretisch	Procente der Gesammtmenge	Bedeckter Säuretisch	Procente der Gesammtmenge
Oben	100 H_2SO_4 (100 Proc.)	61 Proc.	100 H_2SO_4	68 Proc.
Mitte	114	8	111	7
Unten	165	31	146	25

Diese Zahlen bestätigen das aus den obigen Gasanalysen berechnete Resultat. — Um über das Verhältniss zwischen Oberfläche und Condensation eine Idee zu erhalten, wurden Versuche mit flachen Säuretischen von 1, 2 und 4 Quadratfuss (0,09, 0,18 und 0,36 Quadratm.) Oberfläche angestellt. Bei den Tischen von 0,09 Quadratm. Oberfläche betrug die Condensation 100 Th., bei denen von 0,18 Quadratm. 199,2 Th. und bei denen von 0,36 Quadratm. 403 Th. — Alle diese Versuche bestätigen die grosse Wichtigkeit der Oberflächencondensation.

Nach Versuchen, welche G. Eschellmann[1]) in der Muspratt'schen Fabrik zu Widnes angestellt hat, setzt sich der Salpeterverbrauch in der Schwefelsäurefabrikation aus mechanischen und chemischen Verlusten zusammen. Die mechanischen Verluste werden besonders verursacht durch Auflösung von Salpetrigsäure in Schwefelsäure, durch Undichtheiten in der Kammer und durch unvollständige Absorption im Gay-Lussac-Thurme. Der chemische Verlust entsteht durch Reduction der höheren Oxydationsstufen des Stickstoffes zu Stickoxyd oder Stickstoff. Der mechanische Verlust durch die vom Gloverthurme zur Sulfatfabrikation gehende Säure, sowie der durch Undichtheiten bedingte Verlust ist sehr gering. Die Gloversäure zeigte bei der Analyse nur geringe Spuren von Salpetrigsäure. — Um den mechanischen Verlust, welcher durch unvollständige Absorption im Gay-Lussac-Thurme entsteht, zu bestimmen, wurden mit Bunsen'schen Pumpen ununterbrochen Gasproben abgesaugt. Dieselben wurden zuerst durch concentrirte Schwefelsäure, dann durch Natron und zuletzt, um Stickoxyd zu absorbiren, durch Permanganat geleitet. Die Schwefelsäure wurde im Nitrometer analysirt, das Permanganat bis zur Entfärbung mit Eisenoxydulsalz behandelt, dann mit einer bestimmten Menge Eisenlösung gekocht und mit Chamäleon zurücktitrirt. Zu gleicher Zeit wurde eine zweite Gasprobe mit einem Aspirator durch Natronlauge gesaugt und im unabsorbirten Gase der Sauerstoff bestimmt. Die Analysen wurden täglich ausgeführt; in folgender Tabelle sind die Vierteljahrsdurchschnitte mitgetheilt:

	Kubikm. Kammerraum auf 1 Kilogrm. Schwefel	Salpeterverbrauch Proc. auf S.	Sauerstoff Ausgang Procent	Unabsorbirte, in H_2SO_4 lösliche Stickstoffoxyde. Procent des gesammten $NaNO_3$-Verlustes
		Erstes System[2]).		
1. Quartal .	1,34	3,24	6	10,7
2. „ .	1,47	2,75	7	11,5
		Zweites System.		
1. Quartal .	1,34	3,24	6,1	12,02
2. „ .	1,47	2,75	7	12,5

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 134.

2) Die zwei zu diesen Systemen gehörenden Gay-Lussac-Thürme haben einen Inhalt von 1,6 Procent des Kammerraumes. Die Stärke der Nitrose war 1 Proc. N_2O_3.

Der Verlust als Stickoxyd in den aus dem Gay-Lussac-Thurme austretenden Gasen betrug gewöhnlich 7 Proc. des Gesammtverlustes (2,7 Proc.). — Die mechanischen Verluste vertheilen sich daher folgendermaassen:

1) Gloversäure . . . . Spur (unter 1 Proc.)
2) Gay-Lussac-Thurm 19 Proc. } als N_2O_3 12 Proc. des Ges.-Verl.; als NO 7 " " "
3) Undichtheiten u. dgl. . . . 2 " " "

Aus den von G. Lunge und P. Naef (S. 289) veröffentlichten Resultaten zieht der Verfasser den Schluss, dass es am besten ist, wenn das aus dem Systeme austretende Gas nur Salpetrigsäure, dagegen keine Untersalpetersäure oder Stickoxyd enthalte. — Um zu beweisen, dass der eingeführte Wasserdampf für die Kammertemperatur unwesentlich ist, führt der Verfasser folgende Rechnung aus: Nach Thomsen (in seinem Werke: Thermochemical Investigations) ist die Wärme, welche durch Verbindung von Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasser entsteht, gleich 53 480 W.-E. In der ersten Kammer ist die Schwefelsäure gewöhnlich 130° Tw., also $H_2SO_4 + 2H_2O$ = 9418 W.-E. Die Gesammtwärme ist daher 62 898 W.-E. Für je 134 Grm. $H_2SO_4 + 2H_2O$ müssen 54 Grm. Wasser oder Dampf (gewöhnlich von 125° = 34 809 W.-E.) in die Kammer eingeführt werden (1 Grm. Dampf von 125° = 644,62 W.-E.). Wenn statt $H_2SO_4 + 2H_2O$ solche mit $3H_2O$ erzeugt wird, so muss $^1/_3$ des Dampfes, d. s. 18 Grm. oder 11 603 W.-E. mehr eingeführt werden. $H_2SO_4 + 2H_2O$ gibt bei Verdünnung mit $1H_2O$ 1720 W.-E. Da die Temperatur der ersten Kammer gewöhnlich 50° beträgt, so wird auch der Dampf auf diese Temperatur abgekühlt (1 Grm. Wasser von 50° entspricht 50,087 W.-E.). 54 Grm. Wasser von 50° entsprechen daher 2704 W.-E. und 18 Grm. Wasser 901 W.-E. Die vom Dampfe abgegebene Wärme ist daher:

für 54 Grm. = (34 809 — 2704) = 32 105 W.-E.
für 18 Grm. = (11 603 — 901) = 10 702

Für $H_2SO_4 + 2H_2O$ hat man daher: durch Reaction 62 898
durch Dampf 32 105
95 003

Für $H_2SO_4 + 3H_2O$ = 95 003 + 10 702 + 1729 = 107 434 W.-E.

Wenn das in die Kammer eintretende Gas 6 Raumtheile Schwefligsäure und 94 Proc. andere Gase enthält, so muss eingeführt werden:

im ersten Falle 3 × 6 = 18 Vol.-Proc. Wasser
im zweiten Falle 4 × 6 = 24 " " "

Daher werden frei für:

118 Vol. = 95 003 W.-E. oder für gleiche Volumen = 805 W.-E.
124 Vol. = 107 434 " " " " " = 867 "

Die Temperaturdifferenz zwischen Luft- und Kammertemperatur ist proportional der frei werdenden Wärme. Bei Darstellung von $H_2SO_4 + 2H_2O$, wo also 805 W.-E. für die Volumeneinheit frei werden, ist

dieselbe: 50—15 (Lufttemperatur) = 35°. Wird aber statt solcher Säure $H_2SO_4 + 3H_2O$, wo 867 W.-E. für die Volumeneinheit frei werden, dargestellt, so wird die Temperatur 37,6° (805 : 867 = 35 : x). Die Temperaturerhöhung durch Vergrösserung der Dampfmenge um $^1/_3$ ist also nur 2,6°: Es übt daher der Wasserdampf sehr wenig Einfluss auf die Temperatur der Kammer aus. Dieselbe ist nur abhängig von der Stärke der chemischen Reaction und daher von der Menge der gebildeten Schwefelsäure. — Eschellmann hat seine Versuche an zwei Kammersystemen ausgeführt. Bei dem ersten wurde fast aller Salpeter ununterbrochen durch Nitrose eingeführt und die Temperatur zeigte sich in Folge dessen sehr beständig. Im zweiten Systeme wurde zeitweilig, alle 2 Stunden, Salpeter mit Schwefelsäure zersetzt und die Temperatur schwankte daher regelmässig von 68 bis 48°. Verfasser hält daher eine stetige Speisung für viel besser als die abgesetzte mit Salpeter.

G. Lunge (vgl. J. 1882. 257) hat gezeigt, dass beim Mischen von Schwefligsäure, Luft, Stickoxyd und Wasser beträchtliche Mengen Stickoxydul entstehen. Diese Bedingungen sind in den Kammern am Einlasse des Dampfes vorhanden. Da eine analytische Bestimmung von Stickoxydul bis jetzt unmöglich ist, untersuchte Eschellmann, ob bei Darstellung von sehr verdünnter Säure (114° Tw. = $SO_3 + 4H_2O$ statt mit $3H_2O$) in der ersten Kammer eine Steigerung des Salpeterverlustes durch grössere Reduction eintrete. Die sonst sehr regelmässige Temperatur der Kammer stieg beim Beginne des Versuches um 3° (nach obiger Berechnung um 2,6°); dann aber sank sie während 48 Stunden auf 46° und machte die Einführung von mehr Salpeter nothwendig. Nachher wiederholte sich das gleiche Sinken der Temperatur. Während des 96 Stunden dauernden Versuches wurden 30 Kilogrm. $NaNO_3$ oder 10,5 Proc. des Gesammtverlustes (2,76 Proc.) mehr gebraucht als bei gewöhnlichem Gange. Dies ist der Verlust durch Reduction bei Darstellung von $SO_3 + 4H_2O$ statt $SO_3 + 3H_2O$. Angenommen, die Reduction sei für die anderen $3H_2O$ dieselbe, so hat man 31,5 Proc. des Gesammtverlustes durch Reduction zu erklären. (Wie F. Hurter in der Besprechung der Eschellmann'schen Arbeit hervorhebt, ist dieser Versuch schon wegen seiner kurzen Dauer wohl kaum genügend, die Reduction der höheren Stickstoffoxyde zu Stickoxydul oder Stickstoff beim Bleikammerprocesse endgiltig zu beweisen.) — Die Meinungen der Chemiker betreffend des Sauerstoffgehaltes der Kammeraustrittsgase sind sehr verschieden. Eschellmann hält es fürs Beste, denselben nach dem Kammerraume zu reguliren und gibt folgende Tabelle, welche immer mit seinen Erfahrungen übereingestimmt hat:

Kubikm. Kammerraum für 1 Kilogrm. verbrannten Schwefel	Sauerstoff Vol.-Proc.	Salpeterverlust Proc. verbr. Schwefels
1,0	4,5 bis 5,0	4
1,1	5,0 „ 5,5	3,7
1,2	5,5 „ 6,0	3,5
1,3	6,0 „ 6,5	3,1
1,4	6,5 „ 7,0	2,8

Wenn Verfasser mit höherem Sauerstoffgehalte arbeitete, stieg der Verlust an Schwefligsäure bedeutend. Bei weniger Sauerstoff nahm der Verbrauch an Salpeter bedeutend zu. Der Gesammtverlust (2,75 Proc.) vertheilt sich nun folgendermaassen:

	Procent auf den Schwefel	Procent des Gesammtverlustes	
Gay-Lussac-Thurm	0,330 Proc.	= 12 Proc.	als in Schwefelsäure lösliche Salpetergase.
" " "	0,192	= 7,0	als NO.
Glover, Undichtheiten u. dgl.	0,082	= 3,0	
	0,866	= 31,5	durch den Dampf reducirt.
	1,470 Proc.	= 53,5 Proc.	durch bekannte Ursachen.
	1,280	= 46,5	unerklärt.

Nach W. A. Walsh (Amer. P. Nr. 292078) bildet der untere Theil des Gloverthurmes ein aus Quarzsteinen hergestelltes Gewölbe.

Nach Angaben der Manufacture de Javel in Paris (Engl. P. 1882. Nr. 1752) kann sich beim ausschliesslichen Einlassen der nitrosen Verbindungen in die erste Schwefelsäurekammer die Temperatur hier so erhöhen, dass eine Reduction der Stickstoffsäuren zu Stickoxydul und selbst zu Stickstoff eintritt, während in den folgenden Kammern die zur Schwefelsäurebildung erforderliche Temperatur nur schwer zu erreichen ist. Es soll daher Nitrose nicht nur in die erste Kammer, sondern auch in die folgenden Kammern, ja selbst in den Gay-Lussac'schen Thurm in solchen Mengen eingeführt werden, dass weder Schwefligsäure, noch Stickstoffsauerstoffverbindungen aus letzterem entweichen.

W. Garroway in Glasgow (Engl. P. 1833. Nr. 1673) will die Kammersäure, statt im Gloverthurm, dadurch denitriren und concentriren, dass er sie durch eine Anzahl Thongefässe fliessen lässt, welche in dem die Kiesöfen mit den Bleikammern verbindenden Kanale aufgestellt sind.

Zur Concentration der Schwefelsäure lässt S. B. Bowen (Engl. P. 12. Apr. 1883) dieselbe durch eine Reihe von mit einander verbundenen Glas- oder Platinretorten fliessen. — S. T. Mc. Dougall (Amer. P. Nr. 289293) verwendet ein von aussen geheiztes thurmartiges Gefäss, in welchem Schalen, in der bei Vorwärmern bekannten Weise[1]) angebracht sind. Die Schwefelsäure fliesst über die einzelnen Schalen nach unten, während erhitzte Luft ihr entgegengeführt wird.

Nach A. Walsh (Amer. P. Nr. 291821) geschieht die Concentration der Schwefelsäure, welche bereits 93 Proc. Monohydrat enthält, in Eisen- oder Stahlgefässen (vgl. J. 1883. 266).

Nach W. J. Menzies in St. Helens, England (D. R. P. Nr. 28768) kann die aus Kiesen erhaltene Schwefelsäure, wenn man durch stärkeres Erhitzen bis zum Kochen die höchstmögliche Concentration bewirkt,

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie des Wassers S. 247.

nur noch Spuren völlig oxydirtes Eisen oder Arsenik in Lösung erhalten. Um diese Oxydation und damit die Reinigung der Schwefelsäure zu erreichen, wird während des Kochens ein kräftiges Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, zugesetzt. — Zur Ausführung dieses Verfahrens wird die gewöhnliche, Salpetersäure haltige Kammersäure von mindestens 58° B., oder eine andere Schwefelsäure gleicher Stärke, welche mit etwas Salpetersäure versetzt ist, in eine eiserne Pfanne gebracht, welche mit einem aus gewöhnlichen Eisenröhren hergestellten Kühler verbunden ist. Dann wird durch Einleiten von Heizgasen in die nur die Seiten der Pfanne, aber nicht deren Boden umgebenden Heizkanäle die Säure bis zum Kochen erhitzt. Am besten wird die Flüssigkeit so lange gekocht, bis die Säure aus den in den Condensator überdestillirten Dämpfen etwa 60° B. Stärke zeigt und die Säure in der Pfanne heftig aufwallt. Nunmehr stellt man die Erhitzung ein und lässt die Flüssigkeit sich absetzen. Arsenik und Eisen schlagen sich dann nieder und bilden am Boden und an den Seiten des betreffenden Gefässes einen Satz, welchen man von Zeit zu Zeit, wenn er grössere Dicke erreicht, entfernt. Nach vollständiger Klärung der Säure zieht man etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ der ganzen Menge derselben mittels Hebers ab und gewinnt so eine schöne farblose, klare Säure, welche frei von Eisen und Arsenik und etwa 3 bis 4 Proc. stärker ist als die gewöhnliche Handelssäure von 66° B. Hierauf füllt man nun völlig oxydirte Säure nach und wiederholt die Erhitzung in der beschriebenen Weise. Dieser etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ der ganzen Säuremenge betragende, jedesmal in dem Gefässe zurückbleibende Rest dient dazu, den Procentsatz der Stärke der nachgefüllten Säure gleich von vorn herein zu erhöhen, um so die schädliche Einwirkung zu vermeiden, welche durch eine zu schwache Säure auf die Blase und den Condensirapparat ausgeübt werden würde. Die überdestillirende Säure setzt man der Säure in den Bleikammern wieder zu oder man verwendet dieselben anderweitig.

Die Herstellung von Schwefelsäuremonohydrat nach dem Verfahren von G. Lunge, welches in Deutschland der chemischen Fabrik Griesheim patentirt wurde (vgl. J. 1883. 266) ist nun auch in England patentirt (Engl. P. 1883. Nr. 96).

Erhitzt man nach Scheurer-Kestner[1]) 2 Th. schwefelsaures Calcium mit 1 Th. Eisenoxyd zur hellen Rothglut, so wird sämmtliche Schwefelsäure ausgetrieben, und zwar entweicht anfangs Schwefelsäureanhydrid, dann Schwefligsäure und Sauerstoff. Magnesiumsulfat verhält sich ebenso. (Vielleicht ist diese Gewinnung von Schwefelsäure aus entwässertem Gyps oder Kieserit technisch brauchbar.)

O. v. Gruber in Vienenburg (D. R. P. Nr. 27726) will zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid, statt von der bereits fertigen Schwefelsäure, von den billigeren sogen. Kammerkrystallen ausgehen. Zur Gewinnung derselben bringt man zwischen Gloverthurm

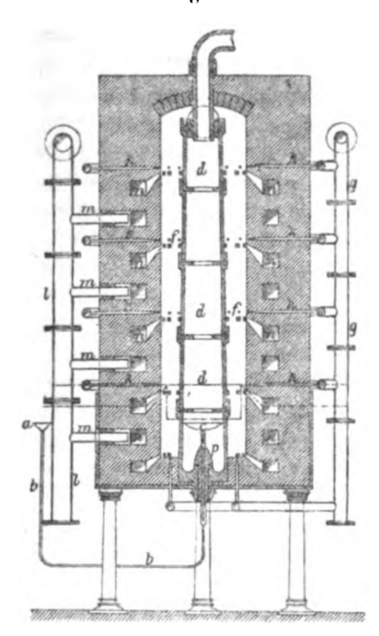
1) Compt. rend. 99 S. 876.

und Kammersystem eine Reihe kleiner Kammern an. Diese enthalten, wenn die sämmtliche Salpetersäure dem Systeme durch den Gloverthurm zugeführt und die Nitrosensäure nicht unter 58⁰ B. auf denselben gegeben wird, die Gase in dem zur Bildung der aus $2SO_3.N_2O_3.H_2O$ bestehenden Verbindung nöthigen Verhältnisse. Noch reiner erhält man dieselbe Verbindung vor den Gay-Lussac'schen Thürmen, wenn man mit einer möglichst dampffreien Hinterkammer arbeitet, also schliesslich wenig Wasserdampf bei einem Ueberschusse von Salpetrigsäure für die letzte Schwefligsäure bezieh. zuletzt zu bildende Schwefelsäure hat. In gleicher oder ähnlicher Weise kann man diese Verbindung auch in eigens für diesen Zweck erbauten kleinen Kammern darstellen, welche mit aus Schwefel erzeugter Schwefligsäure oder durch in grossen Flugstaubkammern gereinigtem Gas von Pyriten und aus Salpeter direkt erzeugter gasförmiger Salpetersäure gespeist werden. Kleine Kammern zu nehmen und diese zur Ausschaltung mit gut absperrenden Glockenventilen zu versehen, ist deshalb gerathen, weil die Entnahme der Krystalle oder des Krystallbreies wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften sehr rasch und mit möglichstem Schutze der Arbeiter gegen die Stickstoffverbindungen geschehen muss. Die gewonnenen Krystalle werden in säurefesten Retorten durch Erwärmen und Durchleiten von trockener Luft oder Sauerstoff und Schwefligsäure von der Salpetrigsäure, überhaupt den Stickstoffverbindungen befreit. Je nach der Trockenheit der angewendeten Krystalle entsteht alsdann mehr oder weniger Wasser haltiges, flüssiges, im besten Falle auch festes Schwefelsäureanhydrid, dessen Gehalt an Monohydrat geringer, an Anhydrid also höher als der des bisherigen Produktes ist. Die frei werdenden Stickstoffverbindungen werden entweder dem Kammerprocesse zugeführt, oder in einem Gay-Lussac'schen Thurme wiedergewonnen.

Der Apparat zur Zersetzung von Schwefelsäure von H. Angerstein in Schalke (*D. R. P. Nr. 26 959) bezweckt, das Winkler'sche Verfahren der Anhydridgewinnung (vgl. J. 1879. 284), welches an der schnellen Zerstörung der senkrechten Zersetzungsröhre durch die von oben herabträufelnde Schwefelsäure scheiterte, dadurch praktisch benutzbar zu machen, dass hier der Zutritt der Schwefelsäure nicht von oben, sondern von unten gestattet und die Verdampfung derselben in eine flache Platinschale verlegt ist. Das Zersetzungsrohr besteht aus einer Anzahl über einander gesetzter kleiner Muffenrohre *d* (Fig. 51 S. 302) aus feuerfestem Material, jedes mit einem durchlochten Boden versehen, auf welchem die zur Zersetzung nothwendigen Thonbrocken über einander geschichtet sind. In das unterste Rohr ragt von unten eine gelochte Porzellandüse *p* hinein, in welche ein Platinrohr *b* eingedichtet ist, oben und unten mit Gewinde versehen. In das obere Gewinde wird eine Platinschale *c* aufgeschraubt, in das untere ein Platinrohr *b*, welches seitlich umgebogen ist und einen Trichter *a* zum Einlassen der Schwefelsäure trägt. Das Muffenrohr steht in einem aus feuerfestem Material hergestellten Ofen; die Wände des letzteren durch-

dringen von unten und seitlich die Rohrdüsen *k*, aus denen von einer gemeinsamen Zuleitung *g* Gas unter Druck ausströmt, welches durch gleichfalls unter Druck aus *l* durch die Stutzen *m* zugeführte Luft verbrannt wird. Diese Luft erwärmt sich in den in den Ofenwänden ausgesparten Ringkanälen *n* und strömt heiss in den Verbrennungsraum *f* des Ofens, mischt sich dort mit dem Gase und erzeugt eine hohe Hitze. Die Schwefelsäure läuft stetig in den äusseren Trichter und durch das Platinrohr in die Platinschale und verdampft; die Dämpfe werden auf dem Wege durch die Thonbrocken in das Zersetzungsrohr in ihre Bestandtheile, Schwefligsäure und Sauerstoff, zerlegt. Das erhaltene Gemisch wird zum Condensator und zum Platinasbest behufs Ueberführung in Anhydrid abgeführt (vgl. J. 1883. 269).

Fig. 51.



D. Mendelejew[1]) berichtet über von W. Pawlow ausgeführte Versuche, um die Dichte der normalen Schwefelsäure, H_2SO_4, zu bestimmen. Als Mittelwerth ergab sich bei 19,02° die Zahl 1,83295, somit bei 15° berechnet auf Wasser von 4° die Zahl 1,8371. Dieses Eigengewicht steigt sowohl durch Ueberschuss von Wasser, als auch von Schwefelsäureanhydrid. Schon bei schwacher Erwärmung entweicht Anhydrid. Mendelejew hält daher das sogen. Hydrat H_2SO_4 für eine bestimmte chemische Verbindung. — Er hält ferner[2]) die Bestimmung von Lunge und Naef (vgl. J. 1883. 271) für ungenau, wird jedoch von G. Lunge[3]) widerlegt.

Hüttenrauch und Fabrikgase. S. Hamburger[4]) untersuchte Pflanzen aus verschiedenen Theilen Englands, welche theils durch Fabrikgase, theils durch andere Einflüsse hervorgebrachte Beschädigungen zeigten. Die Blätter oder Gräser wurden mit verdünnter Sodalösung zur Trockne verdampft und der Rückstand im Platintiegel erhitzt. Die Asche wurde in Wasser gelöst und im einen Theile der filtrirten Lösung

1) Prot. der russ. chem. Gesellschaft 1884 S. 455.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2536.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1748 und 2711.
4) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 202.

die Schwefelsäure, im anderen das Chlor bestimmt. Bei anderen Analysen wurde mit Sodalösung ausgelaugt, filtrirt, eingedampft und der Rückstand analysirt. Die so behandelten Blätter wurden getrocknet, im Tiegel mit Soda eingeäschert und die Asche ebenfalls untersucht. Die Probe mit Lackmuspapier allein ist nicht zuverlässig; oft zeigt sich trotz hohem Chlor- und Schwefelsäuregehalte doch neutrale Reaction der Asche. Es lässt sich dies theilweise dadurch erklären, dass das Chlor grossentheils als Chlornatrium abgesetzt wird; bei der Schwefelsäure ist dies jedoch kaum möglich. Der Gehalt an Chlor und Schwefelsäure wechselt selbst an gleichen Orten sehr. Im Allgemeinen ist mehr Schwefelsäure als Chlor vorhanden. — Die aus den Sodafabriken entweichende Schwefligsäure ist viel zu gering, als dass dieselbe im Stande wäre, den hohen Schwefelsäuregehalt der Blätter zu bedingen; letzterer muss daher grösstentheils durch andere Ursachen, z. B. durch Glas- und Kupferfabriken, hervorgebracht werden. Der grösste Theil der Schwefelsäure rührt aber jedenfalls von der in Häusern und Fabriken als Brennmaterial verbrauchten Kohle her, welche im Durchschnitt 2 Proc. flüchtigen Schwefel enthält. Wenn man Kohle von der Zusammensetzung:

Kohlenstoff	67,4 Proc.
Wasserstoff	4,1
Sauerstoff	6,6
Stickstoff	1,2
Wasser	2,0
Schwefel, flüchtig	2,0
Asche u. dgl.	16,7

mit der richtigen Menge Luft verbrennt, so enthält das Rauchgas nach der Berechnung des Verfassers 0,19 Proc. Schwefligsäure (vgl. J. 1876. 557; 1879. 1259). Allerdings sind die bei gewöhnlicher Verbrennung erhaltenen Gase viel verdünnter, aber nach Freytag ist schon ein Gas, welches 0,003 Proc. Schwefligsäure enthält, schädlich. Der Verfasser schliesst daher, dass die Schwefligsäure aus den Kohlen den Pflanzen den grössten Schaden zufüge. Aus diesem Grunde ist auch eine Verminderung dieses Schadens, ohne die Industrie zu hemmen, sehr schwierig. Hohe Kamine sind nur bei isolirt stehenden Fabriken von Nutzen und das zweckmässigste Mittel, die Auswaschung der Schwefligsäure aus dem Rauchgase, ist noch ganz in ihrer Kindheit (vgl. J. 1880. 257).

Die Pflanzen zeigen sehr verschiedene Empfindlichkeit gegen saure Gase; am meisten werden Fruchtbäume, am wenigsten aber Waldbäume beschädigt (vgl. J. 1881. 169). — Der Verfasser untersuchte den Einfluss von Schwefelsäure und Salzsäure vom Gehalte n, 0,1 n, 0,01 n, 0,001 n bezieh. 0,0005 n Aequivalent auf frische Blätter; die normalen Säuren brachten zuerst Flecken und binnen einer halben Stunde vollständige Entfärbung hervor. Die Säure mit 0,1 n Aeq. brauchte etwa 3 Stunden, bevor die ersten Zeichen der Beschädigung eintraten; die Säure 0,01 n einen Tag und zwar wirkte hier die Schwefelsäure

Nr.	Oertlichkeit			Pflanzenart	Reaction der Blätter	der Substanz			Bemerkungen
						SO_3	Cl	Asche	
1	St. Helens	Nach nasser Witterung	Gegenüber zwei grossen Sodafabr.	Hafer	Schwach sauer	2,89	0,80	14,34	Schlechte Ernte.
2	„	Nach schönem Wetter		Gras	Neutral	2,24	0,69	10,37	Entfärbt.
3	„	1600 Meter von Parr Sodafabrik	. .	Klee	„	2,56	1,13	9,38	Gute Ernte, Blätter gut.
4	„		. .	Gras	Stark sauer	2,09	1,24	11,29	An der ganzen Oberfläche corrodirt.
5	„	2400 Meter von der Sodafabrik Laffak	. .	Kartoffeln	Neutral	2,59	1,16	9,06	Gute Ernte, Blätter ohne Corrosionen.
6	„		. .	Apfelbaum	Schwach sauer	1,49	0,65	9,40	Gelbrothe Corrosionen. Der Baum war beinahe zerstört.
7	„		. .	„	Neutral	1,86	0,61	10,22	Gut. Wenige Narben an den Blättern.
8	„	3000 Meter von der Sodafabrik Garswood zwischen Wigan und St. Helens	. .	Kartoffeln	Stark sauer	3,26	0,82	9,09	Gute Ernte, die Blätter zeigten braune Corrosionen. ?
9	„		. .	„	Neutral	2,89	1,12	9,35	Gute Ernte, keine Narben an d. Blättern.
10	„		. .	Rübe	„	2,56	1,01	10,30	Corrodirte Blätter.
11	„		. .	Schwarzdorn	„	1,09	4,02	14,59	Gelbbraune Corrosionen. Absterbend.
12	„		. .	Buche	„	2,19	1,33	10,94	Gelbrothe Corrosionen.
13	„		. .	„	„	1,36	2,04	11,36	Der Baum war höher als die umgebenden. Der Gipfel war durch den Einfluss von Wind und Wetter zerstört. Keine Narben an den Blättern.
14	„	St. Ann's		Rhododendron	„	1,60	1,59	7,04	Die Blätter waren entfärbt und stark corrodirt; nichts desto weniger blühte die Pflanze sehr schön.
15	„	Windlehurst		Stechpalme	„	2,04	0,30	8,61	Gut.
16	„	Crank		Ulme	„	2,40	1,06	11,21	Gelbbraune Corrosionen. Der Baum war am Absterben; derselbe stand ganz allein ohne irgend welchen Schutz.
17	„	Moss-Bank		Schwarzdorn	„	2,86	1,47	11,42	Gut.
18	Prescot	Knowsley Park	. . . .	Eiche	„	0,84	0,19	8,38	
19	„		. . . .	Ulme	„	1,16	0,31	11,14	
20	Derby	Aus einem den Fabrikgasen ausgesetzten Stadttheile	. . . .	Pappel	„	1,69	0,29	12,71	Die Blätter waren stark corrodirt. Der Baum war am Absterben und der Gipfel bereits zerstört.
21	„		. . . .	Apfelbaum	„	1,63	0,39	8,22	Der Baum war am Absterben.
22	„	Keine Fabriken		Pappel	„	0,76	0,09	14,08	Gut.
23	Umgebung Londons.	Keine Fabriken	.	Gesträuch	„	0,98	0,24	13,64	
24	Liverpool.	Sefton-Park		Stechpalme	„	1,12	0,20	7,88	

entschieden stärker. Die Schwefelsäure 0,001 *n* brachte in einer Woche Entfärbung hervor. Die Salzsäure von gleicher Stärke in 10 Tagen, die Säuren mit 0,0005 *n* Aeq. schienen keine Wirkung zu haben. Nach A. Smith soll man in manchen Fällen aus der Analyse der Blätter beschädigter Pflanzen Schlüsse auf die Ursache der Beschädigung ziehen können. Sehr oft findet sich aber selbst bei gesunden Pflanzen ein höherer Schwefelsäure- und Chlorgehalt als bei kranken, so dass nach Hamburger's Ansicht eine genaue Entscheidung durch Analyse kaum möglich ist. Das blosse Aussehen einer Pflanze ist durchaus kein Beweis für die Beschädigung durch Gase. Sehr oft verursachen Insekten u. dergl. ein ganz ähnliches Aussehen wie Beschädigungen durch saure Gase. In solchen Fällen ist die mikroskopische Untersuchung von grossem Nutzen.

Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

Zur Nachweisung von Schwefelkohlenstoff in der Luft, in Gasen u. dgl. leitet Gastine[1]) das völlig getrocknete Gas in eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol und prüft mit Kupfersulfat auf gebildetes Xanthogenat. Zur quantitativen Bestimmung titrirt man mit Jod nach der Gleichung $2C_3H_6OS_2 + 2J = C_6H_{10}O_2S_4 + 2HJ$.

E. Falières[2]) empfiehlt von den gelösten Sulfocarbonaten nach Bestimmung des spec. Gew. 10 Grm. abzumessen, unter Zugrundelegung folgender Tabelle:

Spec. Gewicht	Entsprechendes Volum Kubikcentim.	Spec. Gewicht	Entsprechendes Volum Kubikcentim.
1,20	8,3	1,45	6,9
1,25	8,0	1,50	6,6
1,30	7,7	1,55	6,5
1,35	7,4	1,59	6,3
1,40	7,1		

Diese Probe wird in einen Cylinder mit 10 Kubikcentim. Benzin und 10 Kubikcentim. Wasser versetzt, geschüttelt, dann nach und nach mit 20 Kubikcentim. Natriumbisulfit von 1,32 spec. Gew. unter Abkühlen versetzt. Nach etwa einer Stunde setzt man 10 Kubikcentim. Ammoniakflüssigkeit hinzu, schüttelt längere Zeit und liest nach dem Absetzen die Volumzunahme der Benzinschicht ab; 0,1 Kubikcentim. entspr. 1,27 Proc. Schwefelkohlenstoff.

Weniger gut erscheint das Verfahren von Gelis[3]), welcher den mit Natriumbisulfit ausgeschiedenen Schwefelkohlenstoff direkt messen will (vgl. J. 1883. 275).

---

1) Compt. rend. 98 S. 1588.
2) Compt. rend. 96 S. 1799; Annal. de chim. et de phys. 1884 S. 134.
3) Annal. de chim. et de phys. 29 S. 179.

Nach E. Péligot[1]) lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur 3,5 Kubikcentim. oder 4,52 Grm. Schwefelkohlenstoff in 1 Liter Wasser. In einer mit Bierhefe versetzten Zucker haltigen Flüssigkeit vermag nach E. Péligot der Schwefelkohlenstoff jede Spur der Alkoholgährung aufzuheben. Verfasser empfiehlt auch anstatt des bisher verwendeten Schwefelkohlenstoffes die Anwendung der wässerigen Lösung desselben als Mittel gegen die Reblaus.

Zur Darstellung von Flüssigkeiten mit bestimmtem Gehalte von Schwefelkohlenstoff schüttelt man nach Livache[2]) eine mit Steinöl versetzte Seifenlösung mit Schwefelkohlenstoff während einiger Minuten innig durch. Die durchscheinende Emulsion vermag mehr als 200 Grm. Schwefelkohlenstoff auf 150 Grm. Seife in 1 Liter fein vertheilt zu halten. Die Emulsion scheidet auf Zusatz von Wasser keinen Schwefelkohlenstoff ab und man kann derart leicht Schwefelkohlenstoffmischungen von bestimmtem Gehalte darstellen. Anstatt der gewöhnlichen Seife kann man mit gleichem Erfolge Harzseife verwenden und statt des Steinöles andere Lösungsmittel, wie Terpentinöl, Benzin u. dgl., nehmen. Das Verhältniss der Seife wie des Lösungsmittels für den Schwefelkohlenstoff liegt innerhalb weiter Grenzen. Livache empfiehlt sein Verfahren zur Bereitung von Schwefelkohlenstofflösungen für antiseptische Zwecke und zur Insektenvertilgung.

Entgegen den Angaben von W. Lenz (J. 1883. 277) zeigen R. Otto und W. Reuss[3]), dass Salzsäure nicht im Stande ist, Arsen haltigen Schwefelwasserstoff von dieser Verunreinigung zu befreien. Zur Gewinnung von reinem Schwefelwasserstoff gibt man Schwefelcalcium in grossen Stücken in eine Woulf'sche Flasche, übergiesst es mit wenig Wasser und lässt reine (etwa 25procentige) Salzsäure mittels eines Hahntrichterrohres tropfenweise hinzufliessen. Mohr schlägt in seiner i. J. 1874 erschienenen Chemischen Toxikologie für gerichtliche Untersuchungen vor, das Gas aus Schwefelbaryum zu entwickeln.

Nach B. Kosmann[4]) wird die Darstellung eines arsenfreien Schwefelwasserstoffes in noch zuverlässigerer Weise erreicht, wenn man in Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum, welches in Wasser suspendirt ist, Schwefelwasserstoff leitet, wodurch man eine gesättigte Lauge von Calcium- bezw. Baryumsulfhydrat erhält. Wem hierzu der Grünkalk der Leuchtgasfabriken zu Gebote steht, kann eine solche Schwefelcalciumlauge sich auf sehr billige Weise herstellen, und ist Schwefelwasserstoff das einzige Reagens, durch welches das im Grünkalke enthaltene Calciumsulfid als solches in Lösung gebracht werden kann, wobei zugleich der bereits zur Abscheidung gebrachte Schwefel

1) Annal. industr. 1882, Bd. 2 S. 546.
2) Compt. rend. 99 S. 697.
3) Archiv d. Pharm. 221 S. 919.
4) Chemikerzeit. 1884 S. 138.



auch gelöst wird (vgl. J. 1882. 349). Die abfiltrirte Lauge gibt nun beim Einleiten von Kohlensäure arsenfreien Schwefelwasserstoff.

Nach H. v. Miller und C. Opl in Hruschau, Schlesien (D. R. P. Nr. 28067), werden die im Wasser suspendirten Sodarückstände mit Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff behandelt, oder aber mit Wasser unter einem Drucke von 5 Atm. erhitzt. Die so erhaltene Lauge von Calciumsulfhydrat, welche den sämmtlichen, in Form von Sulfiden in den Sodarückständen vorhandenen Schwefel enthält, soll nun in Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Erhitzt man nämlich die Lauge in einem geschlossenen eisernen Kessel o. dgl., welcher passend mit einem Rührwerke versehen wird, mittels direkter Feuerung oder hochgespannten Dampfes zum Kochen, so scheidet sich Kalkhydrat in Form eines feinkörnig krystallinischen Pulvers ab, während der Schwefelwasserstoff durch eine Rohrleitung entweicht; durch passende Condensationsvorrichtungen wird derselbe von Wasserdampf befreit und dann vollständig rein in einen Gasometer geleitet, um von dort aus seiner weiteren Verwendung zugeführt zu werden. Der gefällte Kalk wird durch Filterpressen von der Lauge getrennt und letztere wieder in den Kessel zurückgegeben. Das so gewonnene Kalkhydrat ist vollkommen rein und dadurch zu den verschiedensten technischen Zwecken verwendbar. Ehe der Schwefelwasserstoff in den Gasometer eintritt, lässt man ersteren noch durch ein anderes Gefäss streichen, in welchem sich frische Sodarückstände in Wasser aufgenommen befinden. Hier wird die Hälfte des täglich erzeugten Schwefelwasserstoffes absorbirt, indem derselbe wieder Schwefelcalcium löst und so eine Lauge von Calciumsulfhydrat bildet, welche dann wieder in dem beschriebenen Kessel zersetzt wird. Der hierbei bleibende Rückstand, bestehend aus kohlensaurem Kalk, Koks, Schwefeleisen u. dgl., wird vorher durch Filtration von der Lauge getrennt. Die Reactionen verlaufen also folgendermaassen: $CaS + H_2S = CaSH_2S$ und $CaSH_2S + 2H_2O = CaOH_2O + 2H_2S$. Der frei bleibende Schwefelwasserstoff kann nun entweder zu Schwefligsäure verbrannt und diese auf Schwefelsäure verarbeitet werden, oder man kann auch denselben nach verschiedenen bekannten Methoden auf Schwefel verarbeiten (vgl. J. 1882. 349).

D. Urquhart in London (Engl. P. 1883 Nr. 5428) will Baryumsulfat oder Strontiumsulfat mit Kohle reduciren, in einem Schachtofen auf 370 bis 470° erhitzen und überhitzten Wasserdampf einblasen, welcher die Sulfide unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Versetzt man eine saure Lösung von p-Amidodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht bekanntlich das von H. Caro entdeckte Methylenblau. Die Bildung dieses schönen Farbstoffes empfiehlt nun E. Fischer[1]) zum Nachweise von Schwefelwasserstoff. Zur Auffindung von sehr wenig Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung versetzt man dieselbe zunächst mit ungefähr $^1/_{50}$

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 2234.

Volumen rauchender Salzsäure, fügt einige Körnchen von schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin und, sobald letztere gelöst sind, noch 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung hinzu. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit rein blau. 1 Liter destillirtes Wasser, welches 0,09 Milligrm. Schwefelwasserstoff enthielt, wurde mit 20 Kubikcentim. Salzsäure von 1,19 spec. Gew., etwa 5 Milligrm. schwefelsaurem p-Amidodimethylanilin und 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach einigen Minuten begann die Farbstoffbildung und erreichte nach etwa $^1/_2$ Stunde das Maximum. Die Flüssigkeit hatte eine starke, rein blaue Farbe angenommen und behielt dieselbe tagelang.

1 Liter Wasser, welches nur 0,018 Milligrm. Schwefelwasserstoff enthielt und sich in einem Becherglase von 1,5 Liter Inhalt befand, wurde mit der gleichen Menge Salzsäure, Amidodimethylanilin und 1 Tropfen derselben Eisenchloridlösung versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde zeigte die Flüssigkeit, wenn man das Glas auf weisses Papier stellte und von oben hineinsah, eine noch sehr deutliche, rein blaue Färbung, welche ebenfalls tagelang anhielt. Bleiacetat gibt bei derselben Verdünnung mit Schwefelwasserstoff auch bei Abwesenheit von freier Säure keine Reaction. Dasselbe gilt für das Nitroprussidnatrium. Die Bildung des Methylenblau ist demnach die empfindlichste und namentlich die sicherste Reaction zum Nachweise des Schwefelwasserstoffes in neutraler oder saurer wässeriger Lösung. Das für die Probe nothwendige p-Amidodimedylanilin lässt sich, wie bekannt, aus dem Nitroso- oder Nitrodimethylanilin gewinnen. Bequemer ist es jedoch, dasselbe aus dem käuflichen Helianthin oder Orange III, $(CH_3)_2N.C_6H_4.N.N.C_6H_4.SO_3H$, darzustellen. Fein zerriebenes Helianthin wird mit etwa 5 Th. Wasser und 2 bis 4 Th. Schwefelammonium übergossen und das kalte Gemisch öfters umgeschüttelt. Der Farbstoff geht dabei vollständig in Lösung und nach 24 Stunden ist die Orangefarbe verschwunden und die Reduction zu Sulfanilsäure und p-Amidodimethylanilin beendigt. Rascher und ebenso glatt verläuft die Spaltung in Sulfanilsäure und Amidodimethylanilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade. 10 Grm. Helianthin werden hier in 10 bis 15 Minuten vollständig reducirt. Die Lösung wird mit Aether ausgezogen, diesem das mitgelöste Schwefelammon durch Schütteln mit wenig in Wasser aufgeschlämmtem Bleiweisse entzogen und die Aetherlösung vorsichtig mit einer ätherischen Lösung von concentrirter Schwefelsäure versetzt. Hierbei scheidet sich das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins als fast farblose, breiige Masse ab. Ueberschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil sonst das schlecht krystallisirende saure Salz entsteht. Jetzt wird der Aether abgegossen bezieh. filtrirt und das Salz mit 4 bis 5 Th. absolutem Alkohole auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich dasselbe in feine, weisse Nadeln umgewandelt hat. Dieselben werden nach dem Erkalten filtrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet. Dieses Präparat hält sich in verschlossenen Gefässen ganz unverändert, löst sich

in Wasser mit sehr schwach brauner Farbe und ist für die beschriebene Schwefelwasserstoffprobe rein genug.

Nach G. Smirnow[1]) werden in einer Luft, welche $^1/_2$ Procent Schwefelwasserstoff enthält, Thiere schnell getödtet, während 0,1 Proc. noch keine bedenklichen Erscheinungen hervorruft.

Ammoniak.

R. Tervet in Clippens, Nordbritannien (D. R. P. Nr. 27200) empfiehlt zur Gewinnung von Ammoniak aus Kohlen, Kohlenschiefern oder anderem Kohlenstoff haltigen Materiale oder den bei deren Destillation abfallenden Koks und Aschen, durch oder über diese Stoffe einen Strom von Wasserstoff zu leiten, während sie der Destillation unterliegen. Das Wasserstoffgas kann auf beliebige Weise hergestellt sein, z. B. durch Erzeugung von Wassergas oder durch die Zersetzung von über hoch erhitzte oder glühende Körper (wie während der Destillation über glühende Koks) geleitetem Kohlenwasserstoffgas.

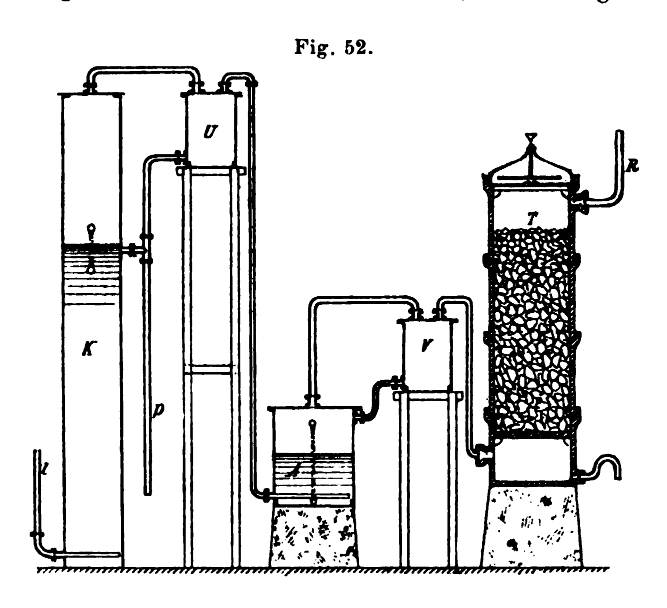
Um bei der Verarbeitung von Gaswasser u. dgl. alles Ammoniak als Ammoniumcarbonat zu erhalten, will es P. Seidler in Elberfeld (*D. R. P. Nr. 26633) über Kalkstein, Dolomit und ähnliche Carbonate destilliren. Die nichtflüchtigen Ammoniaksalze werden dadurch zersetzt, beispielsweise: $2NH_4CNS + CaCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + Ca(CNS)_2$. Das erhaltene Ammoniumcarbonat enthält etwas Schwefelammonium. Es wird daher in concentrirter wässeriger Lösung mit Kohlensäure behandelt, das gefällte Ammoniumbicarbonat von der Mutterlauge getrennt und durch Sublimation das käufliche kohlensaure Ammoniak erhalten. Die dabei entweichende Kohlensäure wird in frische Ammoniumcarbonatlösung geleitet, die Mutterlauge wird, mit Schwefelsäure versetzt, auf Ammoniumsulfat verarbeitet[2]).

Nach Kunheim u. Comp. in Berlin (*D. R. P. Nr. 26422) ist bei der Verarbeitung des Gaswassers der Gehalt an Schwefelammonium besonders lästig. Um nun dieses zu entfernen und gleichzeitig den gesammten Schwefel nutzbar zu machen, lässt man auf das rohe Gaswasser in kaltem Zustande einen kräftigen und möglichst zertheilten Strom atmosphärischer Luft einwirken. Hierbei findet eine Scheidung des Schwefelammoniums in Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt. Der übergehende Schwefelwasserstoff mit dem Ueberschusse von Luft wird durch fein zertheiltes Eisenoxydhydrat geleitet und dabei der Schwefelwasserstoff absorbirt. Es ist gleichgültig, ob man ein natürliches Eisenoxydhydrat oder ein künstlich gefälltes oder selbst andere Hydrate von Metalloxyden anwendet. Das Eisenoxydhydrat wird zu diesem Zwecke in einer verdünnten Lösung von Erdalkalien suspendirt. Das in den Kessel *K* (Fig. 52 S. 310) durch die Pumpenleitung *p* eingeführte

1) Centralbl. f. med. Wissensch. 1884 S. 641.
2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 S. *476.

Gaswasser wird durch die von einer Luftpumpe oder einem Strahlapparate durch das Luftrohr *l* geförderte Luft in heftig wallende Bewegung versetzt, wodurch das Schwefelammonium in Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerfällt. Das unvermeidlich mit übergerissene Gaswasser spritzt in das Uebergangsgefäss *U* und wird dem Kessel *K* wieder ununterbrochen zugeführt, während Schwefelwasserstoff, überschüssige Luft und

Fig. 52.



mitgerissenes Ammoniak in das mit erdalkalischer Eisenoxydmischung etwa zur Hälfte gefüllte Gefäss *A* durch ein durchlöchertes Rohr geleitet wird. Hier findet die Absorption des Schwefelwasserstoffes statt und gleichzeitig eine Regeneration durch Umwandlung des gebildeten Schwefeleisens in Schwefel und Eisenoxydhydrat. Die überschüssige Luft nebst Ammoniakgas gehen wiederum durch ein Uebergangsgefäss *V*, welches das übergerissene Eisenoxyd aufnimmt und dem Absorptionsgefässe *A* wieder zuführt. Von da gehen Luft und Ammoniakgas durch den mit Koks gefüllten Thonthurm *T*, welcher zur Absorption des Ammoniaks mit Schwefelsäure berieselt wird. Die Luft entweicht durch das Rohr *R* ins Freie oder zum Schornsteine. Das so vom Schwefel befreite Gaswasser wird auf dem gewöhnlichen Wege durch Kochen mit Kalk vom Ammoniak befreit. Das beschriebene Verfahren der Absorption von Schwefelwasserstoff durch eine erdalkalische Eisenoxydhydratmischung unter Zuführung von Luft zur Regeneration durch Umwandlung des sich bildenden Schwefeleisens in Schwefel und Eisenoxydhydrat kann auch für jeden Schwefelwasserstoff anderen Ursprunges Verwendung finden (vgl. J. 1883. 1271).

Kunath[1]) gibt folgende Betriebsresultate der Ammoniakgewinnung aus Gaswasser auf der Gasanstalt in Danzig. Hierzu wurde in einem vorhandenen Schuppen ein Grüneberg'scher Destillationsapparat (J. 1882. 278) nebst Säurekasten u. dgl. zur Erzeugung von schwefelsaurem Salz aufgestellt und der dazu gehörige Schornstein erbaut. Die ganze Anlage einschliesslich des Schuppenausbaues hat rund 8000 Mark gekostet, und der Betrieb hat nach Jahresfrist folgendes Resultat geliefert.

Einnahme.	Mark
57508,5 Kilogrm. Salz	22315,82
Ausgabe.	
Zinsen von 8000 Mark 5 Proc.	400,00
Amortisation von 8000 Mark in 10 Jahren	400,00
59748,5 Kilogrm. Schwefelsäure (1/2 zu 50°, 1/2 zu 60°)	5468,63
11000 Kilogrm. Kalk	427,00
7537,5 Kilogrm. Koks	150,75
191 Hektoliter Breeze	57,30
117 Hektoliter Koksgrus	5,85
Löhne, Verpackung u. dgl.	1173,34
Reparatur eines Bleikastens	8,00
Summe der Ausgabe	8090,87

Somit ergab sich ein Gewinn von 14 224,95 Mark. Für jede Tonne vergaster Kohle wurden 6,24 Kilogrm. fertiges Salz erhalten.

Nach Blum verbraucht die Graudenzer Gasanstalt jährlich 1000 Tonnen Kohlen und erhält 100 Kubikmeter Ammoniakwasser, aus welchem bei 3° B. 5500 Kilogrm. Ammoniumsulfat erzeugt werden könnte im Werthe von 2200 Mark. Die Ausgaben für je 100 Kilogrm. würden betragen:

100 Kilogrm. 60er Schwefelsäure	9,0 Mark
100 Kilogrm. Kohle	1,6
20 Kilogrm. Kalk	0,4
Verpackung	0,5
Löhne und Verwaltung	3,0
Reparaturen	2,0
Fuhrlöhne u. dgl.	1,0
Amortisation und Zinsen	6,0
	23,5 Mark

Somit eine Gesammtausgabe von 1292,5 Mark oder ein Gewinn von 907,5 Mark. — Dagegen hält Merkens die Verarbeitung des Gaswassers meist nur für solche Leuchtgasfabriken für vortheilhaft, welche mindestens 150 Tonnen Gaswasser erzeugen.

J. Duncan in Benmore (*D. R. P. Nr. 28 436) will zur Gewinnung von Ammoniak aus Kanalwasser, Abwasser von Zuckerfabriken u. dgl. diese Flüssigkeiten im luftverdünnten Raume, also bei niederer Temperatur zum Sieden bringen. Dabei soll die Luftleere in Verbindung mit dem atmosphärischen Drucke zum Durchführen der zu

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1884 S. 324.

verarbeitenden Flüssigkeiten durch die Ammoniakentwickelungsapparate nutzbar gemacht werden. Zu diesem Behufe soll der Kolben in einem Cylinder mit Schiebersteuerung, wie dieselbe bei Dampfmaschinen angewendet ist, durch die zutretende Flüssigkeit, welche schliesslich in den Ammoniakentwickler eintritt, auf- und abbewegt und dadurch eine Welle und von dieser die Pumpe zum Abziehen der Flüssigkeit aus dem Entwickelungsgefäss in Gang gesetzt werden. Als durch die Flüssigkeit betriebener Motor ist auch eine Turbine in Vorschlag gebracht. Besteht die Anlage zur Entwickelung von Ammoniak aus einer Reihe von Entwickelungsgefässen und erscheinen die aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe zu stark mit Ammoniak gesättigt, so ist es für den wirksamen Betrieb nothwendig, diesen Dämpfen von Zeit zu Zeit Ammoniak zu entziehen. Versuche sollen ergeben haben, dass in einer Luftleere, welche Wasser bei etwa 21° zum Sieden bringt, der Dampf nur mit Schwierigkeit mehr als $^1/_{800}$ seines Gewichtes an Ammoniak aus der Flüssigkeit aufnimmt, wenn diese etwa nur 0,5 Grm. davon in 10 Liter enthält. Es ist also räthlich, die Dämpfe da, wo sie den angezeigten Sättigungsgrad erreichen, von dem Ammoniak zu entlasten und mit der ursprünglichen Wirkungsfähigkeit wieder in den Apparat zurückzuschicken, wodurch man die zur vollen Gewinnung benöthigte Menge Dampf ganz beträchtlich vermindert. Man erreicht dies einfach so, dass man die ammoniaksatten Dämpfe mit Säuren oder anderen Ammoniak bindenden Substanzen, z. B. Schwefelsäure, in Berührung bringt.

Das Verfahren zur Behandlung von Sielwassern und anderen ammoniakalischen Flüssigkeiten von J. Duncan (*D. R. P. Nr. 27148) besteht darin, dass die mit Kalk versetzten und durch Absetzen geklärten Flüssigkeiten unter so starker Druckverminderung mit Wasserdampf behandelt werden, dass der Siedepunkt 30° nicht übersteigt. Demgemäss werden die Gefässe, innerhalb welcher die Ammoniakentwickelung vorgenommen wird, so construirt und batterieartig mit einander verbunden, dass die zu behandelnde Flüssigkeit die Gefässe durchströmt, entgegen der Richtung des hindurchgeleiteten Wasserdampfes. Auf diese Weise kann die Flüssigkeit ununterbrochen so lange durch eine Reihe von Apparaten geführt werden, bis deren letzter fast gänzlich an Ammoniak erschöpft und die abgelassene Flüssigkeit wenig schädlich für die Umgebung ist.

J. Young in Kelly, England (*D. R. P. Nr. 27034) lässt zur Gewinnung von Ammoniak aus Sielwassern und Abwassern von Zuckerfabriken die vorgewärmten und mit Kalk behandelten Flüssigkeiten durch eine Anzahl treppenförmig hinter einander angeordnete, durch Dampfrohre und Abfluss- bezieh. Zuflussrohre verbundene längliche Kästen gehen, deren jeder mit Zwischenböden so versehen ist, dass der flüssige Inhalt seinen Weg im Zickzack nehmen muss. Die Böden sind so geneigt, dass dieselben mit ihren tieferen Enden an die Stirn- bezieh. Rückwand des Kastens stossen, an ihrem höheren Ende aber die Abströmöffnung lassen. Nachdem die Batterie

so weit beschickt worden ist, dass die Flüssigkeit in jedem Kasten den obersten Boden bedeckt, wird in denselben das nöthige Vacuum erzeugt und alsdann der Dampf vom untersten Kasten aus durch die ganze Batterie gesaugt. Aus dem unteren Kasten lässt man ununterbrochen den erschöpften Inhalt ausfliessen, während gleichzeitig in den oberen Kasten die gleiche Menge frische Flüssigkeit eintritt. Statt der Kästen kann man auch stehende Cylinder verwenden, über deren Platten die Flüssigkeit herabrieselt[1]).

Zur Gewinnung von Ammoniak aus heissen Gasen wollen H. Neumeyer in Nürnberg (*D. R. P. Nr. 24511), — F. Lorenz in Rendsburg (*D. R. P. Nr. 26638 u. 26976) — und H. Wellstein in Bamberg (*D. R. P. Nr. 28762) erwärmte Säure in feinen Strahlen einspritzen[2]).

Schon Bunsen wies i. J. 1845 darauf hin, dass die Gase des mit Steinkohlen arbeitenden Hochofens Ammoniak enthalten, so dass für 1 Tonne Kohlen 9,5 Kilogrm. Ammoniumsulfat erhalten werden könnte. Nach einem Berichte von F. W. Lürmann[3]) wird nun auf den Gartsherrie Eisenwerken in Schottland nach Vorschlägen des Direktors J. Alexander aus den Gasen zweier Hochöfen täglich etwa 1 Tonne schwefelsaures Ammonium gewonnen. In den Gasen der Kokshochöfen ist noch kein Ammoniak nachgewiesen (vgl. J. 1883. 287).

Die Figuren 53 u. 54 (S. 314) zeigen solche Kühl- und Waschräume in Ansicht und Grundriss. Die Hauptgasleitung G führt die Gase von den Hochöfen durch eine der Menge der Gase und ihrer Temperatur entsprechende Zahl Leitungen g zu den Kühlräumen K, deren Einrichtung Luft allein als Kühlmittel voraussetzt. Die Gase streichen durch diese Kühlräume, deren Röhren abwechselnd oben und unten mit einander in Verbindung stehen, in der Richtung der Pfeile. Die untere Verbindung der Röhren dient zugleich als Sammelkasten für die ausgeschiedene Flüssigkeit (Theer und Ammoniakwasser), welche darin in solcher Höhe stehen bleiben, dass die nicht bis auf den Boden reichenden Scheidewände s mit der Flüssigkeit einen Abschluss bilden und so den Gasen ihren Weg vorschreiben. Durch einen Ueberlauf u wird wie in Leuchtgasfabriken das Mehr der ausgeschiedenen Nebenprodukte in Sammelgruben T abgeführt. Die Gase gelangen dann durch die Rohre z zu den Waschräumen W. In diesen sind gelochte Böden aus Holz oder Metall in gewisser Entfernung von einander und so angebracht, dass dieselben abwechselnd auf der einen und auf der anderen Seite an die Wandungen des Waschraumes dicht anschliessen. Durch und zwischen diesen gelochten Böden steigen die Gase von unten nach oben. Indem so die Gase oft ihre Richtung wechseln, gegen die Böden stossen und durch die Löcher derselben gehen, scheiden sich die Theerreste aus. Ferner tritt oben in den Waschraum W Wasser durch das Rohr w ein, vertheilt sich

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *340; 254 S. *434.
2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 251 S. *311; 254 S. *434.
3) Stahl und Eisen 1884 S. *35; Dingl. polyt. Journ. 254 S. *255.

auf und durch die gelochten Böden und löst auf seinem Wege und der grossen, demselben gebotenen Oberfläche die Reste von Ammoniak aus den Gasen auf. Durch den Ueberlauf u und v gelangt der Theer und die Waschflüssigkeit in die Gruben T sowie S, woraus dieselben durch

Fig. 53.

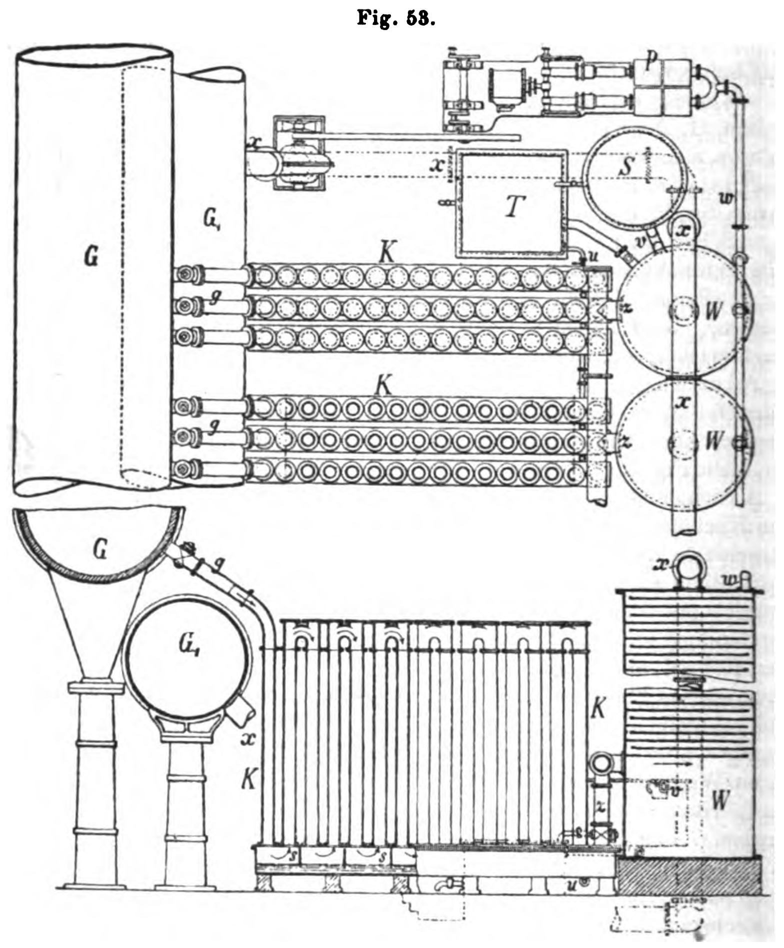
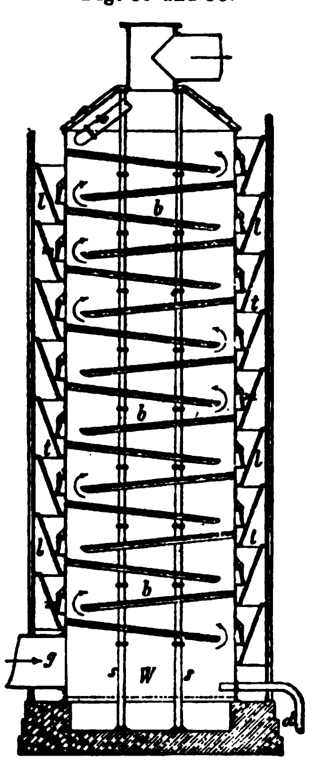


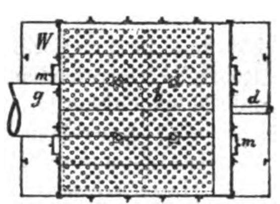
Fig. 54.

die Pumpe P so lange wieder gehoben und durch das Rohr w in den Waschräumen W mit neuen Mengen Gasen in Berührung gebracht werden, bis die gewünschte Anreicherung mit Ammoniak stattgefunden hat. Die abgekühlten, von Theer und Ammoniak befreiten Gase werden durch die Rohre x in eine Hauptgasleitung G_1 und durch diese bei Hochöfen zu den Winderhitzern und Kesseln geführt.

Die von Alexander ferner vorgeschlagene rechteckige Form eines Waschthurmes hat den Vorzug, dass sich der Gasstrom in dem ganzen Raume des Thurmes besser vertheilt, weil der Durchgang für das Gas in der ganzen Länge der Böden *b* (Fig. 55 und 56) eine rechteckige Form, also überall denselben Querschnitt hat, was bei der Form des Durchganges als Kreisabschnitt in dem kreisförmigen Waschthurme nicht der Fall ist. Das Gas tritt in den unteren Theil des Thurmes *W* durch das Rohr *g* unter die gelochten Böden *b* und durch die beschriebenen rechteckigen Durchgänge, welche diese Böden abwechselnd auf der einen und der anderen Seite im Thurme in der ganzen Breite desselben lassen, langsam in die Höhe. Um die Reinigung der gelochten Böden *b* auch ohne Oeffnen der Mannlöcher vornehmen zu können, ist am Boden des Thurmes ein Rohr *d* angebracht, durch welches ununterbrochen oder zeitweise Dampf unter die Böden *b* geblasen wird. Der Dampf erwärmt zugleich den etwa auf den Böden angesammelten verdickten Theer, welcher dadurch flüssiger wird und dann von dem Waschwasser mit fortgeführt werden kann. Die Reinigungsöffnungen *m* werden zweckmässig zugleich als Explosionsklappen eingerichtet. In passender Höhe zu jeder Reinigungsöffnung *m* ist aussen am Thurme für den Arbeiter eine Bühne *t* angebracht. Die verschiedenen Bühnen sind durch Leitern *l* mit einander verbunden. Diese bequem eingerichtete Reinigung gestattet, die Zwischenräume zweier Böden von geringer Höhe zu nehmen, also viel solcher Böden anzuordnen. So wird eine häufigere Stosswirkung und eine sehr grosse Oberfläche ermöglicht; diese endlich gestatten Anwendung verhältnissmässig kleiner Waschthürme für eine grosse zu behandelnde Gasmenge. Die gelochten Böden sind an drei Seiten mit Winkeleisen an den eisernen Wandungen des Thurmes befestigt und werden ausserdem durch die 4 Säulen *s* getragen. Das Wasser wird durch das gelochte Rohr *w* eingeführt und vertheilt sich so

Fig. 55 und 56.





auf den gelochten Böden *b*; das aufgebogene Ende des Rohres *w* dient als Abschluss gegen den Austritt des Gases. Dieser Waschthurm hat einen Inhalt von etwa 720 Kubikm. und eine äussere Oberfläche von etwa 480 Quadratm.; die Fläche der 17 Böden *b* beträgt zusammen 560 Quadratm.

Bei den nur mit Luftkühlung versehenen Kühlern von Gebrüder Körting in Hannover treten die Gase aus Hochöfen, Koksöfen u. dgl. durch Stutzen der Rohrleitung *G* (Fig. 57 und 58) in die eine Reihe der 30 Centim. weiten Röhren des Kühlraumes *K* und des ebenso eingerichteten damit verbundenen Waschraumes. Zwischen je 5 der 25 in einer Reihe hinter einander angeordneten Röhren des Kühlraumes *K* und auch der 25 Röhren des Waschraumes sind unten oder oben

Fig. 57.

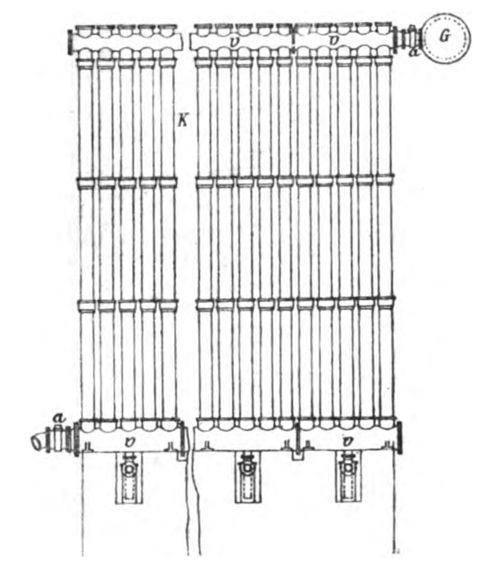
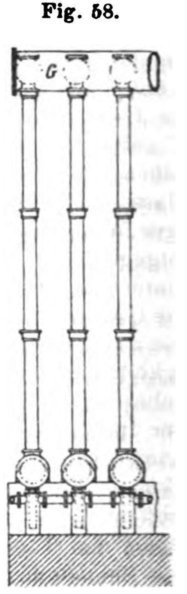


Fig. 58.

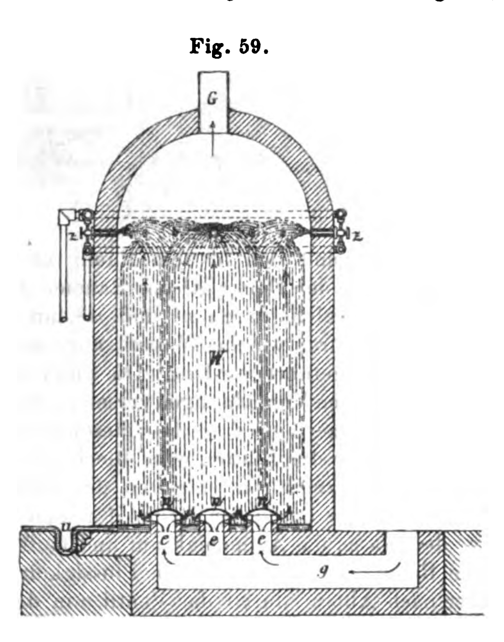


Scheidewände in den Verbindungsröhren *v* angebracht, so dass die in eine Rohrreihe eintretenden Gase gezwungen sind, in den so gebildeten Unterabtheilungen von je 5 der Rohre auf- und niederzusteigen. Die gezeichneten 3 Rohrreihen bilden eine Abtheilung der gesammten Kühl- und Waschräume und die Bewegung der in eine solche Abtheilung eintretenden Gasmenge wird durch Körting'sche Sauger unterhalten, welche, wenn nöthig, an verschiedenen Stellen, z. B. zwischen den Kühl- und Waschräumen, eingeschaltet werden können. Die in jeder Unterabtheilung von 5 Röhren ausgeschiedenen Flüssigkeiten werden durch Ueberläufer in die Sammelgruben abgeleitet. Das Ammoniakwasser wird durch Pumpen auf die Höhe der Waschräume gehoben und fällt in diesen, in seiner Menge begrenzt und zertheilt, nieder. Um den Gasen

und dem Wasser in den Waschräumen grosse Oberflächen zu bieten und eine Stosswirkung zu veranlassen, sind die Röhren derselben mit eigens dazu hergestellten Hobelspänen angefüllt. Jede Rohrreihe kann von der Leitung G durch Absperrvorrichtungen a abgeschlossen und dann einer etwaigen besonderen Reinigung unterzogen werden. Die gezeichnete Abtheilung der Kühl- und Waschräume enthält 450 Röhren von 300 Millim. lichter Weite und 3,5 Meter Baulänge und haben diese mit den Verbindungsröhren v zusammen eine Kühloberfläche von etwa 1700 Quadratm. Diese Kühlräume haben sich bereits für die Gase der Gasanstalten bewährt.

Young und Beilby nehmen mit ihren grossen gemauerten Waschräumen auch auf die zur völligen Ausscheidung der Theernebel erforderliche Geschwindigkeitsverminderung der Gase Rücksicht. In den Raum W (Fig. 59) treten die Gase durch den Kanal g und die Oeffnungen e, welche durch Bleiglocken n überdeckt sind. Indem die Gase in dem Raume W aufsteigen, strömt denselben ein feiner Regen Wasser oder Säure haltiges Wasser oder Säure entgegen, um die Reste Ammoniak aufzunehmen. Die Gase treten bei G aus. Die ausgeschiedene Flüssigkeit wird durch einen Ueberlauf u abgeleitet. Der Inhalt dieses Waschraumes beträgt 500 Kubikm. — Fig. 60 (S. 318) zeigt mit einander verbundene Waschräume W_1, W_2 u. s. w. Die Gase treten durch Rohr g ein, durch G aus und gelangen durch r in den Raum W_2, dann erforderlichenfalls durch Rohr v in den dritten Waschraum u. s. w. bis zum letzten. Das Wasser oder die Säure haltige Flüssigkeit wird in jeden Waschraum durch Zerstäuber z in einem feinen Regen eingeführt. Die Anordnung der Zerstäuber z unten in den Waschräumen und die höhere Stellung eines jeden der folgenden Räume hat den Vortheil, dass Flüssigkeitshebevorrichtungen hier unnöthig werden. Indem die Flüssigkeit vom letzten Waschraume nach dem ersten (W_1) geleitet wird, kommt dieselbe auch nach und nach mit Gasen zusammen, welche noch reicher an Ammoniak sind, so dass die Flüssigkeit sich immer leichter vollständig damit

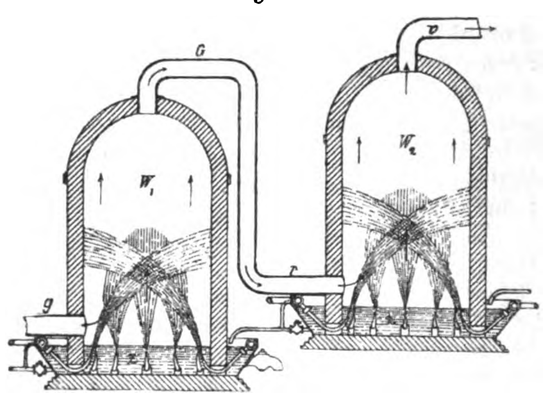
Fig. 59.



sättigen kann. Jeder der Waschräume hat einen Inhalt von etwa 300 Kubikm.

Neilson führt die Gase von G nach G_1 (Fig. 61 u. 62 S. 319) durch den Behälter A, welcher mit aufrecht stehenden Thonplatten p ausgesetzt ist. Die einzelnen Reihen der Platten p, welche auf irgend eine Weise miteinander befestigt sind, stehen auf Trägern t in solcher Höhe über dem Boden von A, dass die Gase Raum haben, durch alle Zwischenräume z

Fig. 60.



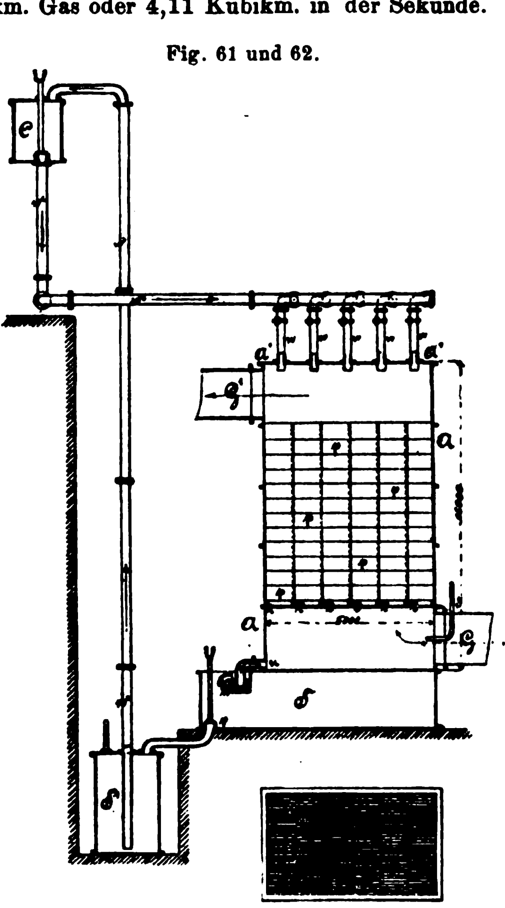
aufzusteigen, und sich in dem Raum über diesen Platten wieder zu sammeln. In der Decke A^1 des Raumes A sind eine Anzahl Röhren w angebracht, welche durch w^1 und w^2 mit dem Raum C in Verbindung stehen, und durch welche Wasser, angesäuertes Wasser oder Säuren in den Raum A geführt werden. Die unteren Enden von w sind gelocht oder mit solchen Vorrichtungen versehen, welche die auslaufende Flüssigkeit sehr fein zertheilen, so dass dieselbe sich in einem feinen Regen auf der Oberfläche der Platten oder Bleche p vertheilt, während die Gase, diesem Flüssigkeitsstrom entgegen, durch die Zwischenräume z aufsteigen. Auf dem Wege durch den Raum A nimmt das Wasser, oder die Säure aus den Gasen das Ammoniak auf und läuft durch den Ueberlauf $u\,u^1$ in dem Raum S. Von hier wird die Flüssigkeit entweder durch eine Pumpe, oder nach Ablauf durch das Ventil v in den abgeschlossenen Raum S^1, durch gepresste Luft und das Rohr w^3 wieder in den Vorrathsraum C gehoben, um bis zur beabsichtigten Sättigung wiederholt durch A geleitet zu werden. Die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit wird dann auf die herzustellende Ammoniakverbindung weiter verarbeitet. — In den Raum A mündet ein Dampfrohr d, um die Platten p reinigen zu können. — Der gezeichnete Waschraum K hat einen Inhalt von etwa 560 Kubikm., eine äussere Fläche von 440 Quadratm., und die Steinplatten haben eine Oberfläche von etwa 2300 Quadratm. Diese Einrichtung bietet eine sehr grosse Oberfläche für die Berührung der Waschflüssigkeiten mit den Gasen und ertheilt letzteren eine häufige Stosswirkung.

Addie[1]) schlägt zur Aufnahme des Ammoniaks aus Gasen gasförmige Säuren, und insbesondere Schwefligsäure vor. Letztere soll auf gewöhnliche Weise durch Oxydation von Schwefel, Schwefelkies, Reinigungsmasse der Gasanstalten oder anderer schwefelhaltiger Stoffe erzeugt werden[2]).

Um bei Steinkohlen-Hochöfen die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen, soll nach Alexander unter der Gichtöffnung Wasserdampf eingeführt werden.

Ein Hochofen, welcher in 24 Stunden 75 Tonnen Koks verbraucht, liefert etwa 355 000 Kubikm. Gas oder 4,11 Kubikm. in der Sekunde. Die Geschwindigkeit dieser Gase berechnet sich nach dem Querschnitte der Gasleitung. Ist derselbe z. B. 1,22 Quadratmeter, gleich demjenigen einer Leitung von 1,25 Meter Durchmesser, so ist die Geschwindigkeit = 4,11 : 1,22 = 3,36 Meter in der Sekunde. Wenn die Temperatur der Hochofengase nur 215° beträgt und die specifische Wärme derselben 0,237 ist, dann führen dieselben, bis auf 15° abgekühlt, um die Nebenprodukte zu gewinnen, oder den Staub und die Wasserdämpfe auszuscheiden, dem Kühlmittel in einer Sekunde 5,46 × 200 × 0,237 = 259 W.-E., in einer Minute 328 × 200 × 0,237 = 15 553 W.-E. und im Tage 472 500 × 200 × 0,237 = 22 × 396 × 500 W.-E. zu. Dies sind auf 1 Kilogrm. der im Tage vergasten Koks 298,2 oder rund 300 W.-E. Wenn die Hochofengase allein durch Wasser auf 15° abgekühlt werden sollen, das Kühlwasser mit 15° zu- und mit 70°

Fig. 61 und 62.



1) Stahl und Eisen 1884 S. *42.

2) Vgl. Engineering 35 S. 383; Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 382.

abläuft, was zu ermöglichen sein dürfte, wenn genügende Oberfläche vorhanden ist und das Kühlwasser in umgekehrter Richtung als das Gas strömt, dann würde man in einer Sekunde 259 : (70 — 15) = 4,71 Kilogrm., in einer Minute 282,78 Kilogrm. und im Tage 407 209 Kilogrm. oder 407,2 Kubikmeter Kühlwasser gebrauchen. Dies wäre auf 1 Kilogrm. des im Tage in einem Hochofen vergasten Koks 5,43 Kilogrm. Wasser, welche zur Kühlung der Gase erforderlich würden. Je grösser die Kühlfläche, um so kleiner ist der Wasserbedarf und umgekehrt. Ist die Beschaffung des Wassers theuer, dann wird man die Kühlflächen vergrössern müssen und umgekehrt. Die Grösse der Waschräume ist nach den Anforderungen der Leuchtgasfabrikation so zu bemessen, dass das Gas 10 bis 12 Minuten in denselben verweilt, oder dass für 100 Kubikm. der in 24 Stunden erzeugten Gase mindestens 0,5 Kubikm. Waschraum vorhanden sind. Grosse Räume, in welchen die abgekühlten Gase zur Ruhe kommen und Zeit zur Ausscheidung der Theernebel finden, scheinen für vollkommene Gewinnung des Theeres von allergrösster Wichtigkeit. Während der grössere Theil der beschriebenen Waschräume in Eisen construirt gedacht sind, wird man da, wo Wasser billig ist, oder wo Säuren zur Aufnahme des Ammoniaks angewendet werden, die Waschräume aus Mauerwerk herstellen und im letzteren Falle inwendig etwa mit Asphalt verputzen. —

Nach den Analysen in Watt's Dictionnary enthalten natürlich vorkommende Bitumen 1 bis 2,3 Proc. Stickstoff. Auch die künstlich durch Destillation von kohlenartigen Substanzen erhaltenen Oele zeigen bedeutenden Stickstoffgehalt; derselbe beträgt bei Oelen von der Destillation der Kohle 5 bis 10, bei solchen von bituminösen Schiefern 20 bis 30 Procent des ursprünglich im Ausgangsmateriale vorhandenen Gesammtstickstoffes. In den Jahren 1871 bis 1873 hat G. Beilby die Vertheilung des Stickstoffes bei der Destillation von bituminösen Schiefern zur Paraffindarstellung studirt. 100 Th. ursprünglich im Schiefer enthaltener Stickstoff zeigten folgende Vertheilung in den Produkten:

Im Ammoniakwasser	17,0 Proc.
Im Oele als Alkaloid haltiger Theer .	20,4
In dem Rückstande oder dem Koks . .	62,6
	100,0

Bei Destillation des Oeles erhält man freies Ammoniak, ein Oel von geringerem Stickstoffgehalte und 2,8 bis 3,2 Proc. Stickstoff haltige Koks. Der Rückstand der Destillirblasen für alkaloidischen Theer enthält etwa 4 Proc. Stickstoff. Weitere Versuche[1]) zeigten, dass bei sehr langsamer Destillation, wobei die Koks längere Zeit auf Rothglut erhalten wurden, eine bedeutend bessere Ausbeute an Ammoniak zu erzielen war. Wahrscheinlich werden durch die längere Einwirkung der Wärme die in den

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. *216; Dingl. polyt. Journ. 254 S. 342.

Koks enthaltenen nicht flüchtigen Alkaloide zu Ammoniak und freiem Stickstoffe zersetzt. Durch Anwendung von **Wasserdampf** bei der Destillation bituminöser Schiefer wird die Ausbeute an Ammoniak bedeutend erhöht. Auch durch Einwirkung von Dampf auf den glühenden Destillationsrückstand entsteht eine bedeutende Ammoniakbildung. Die bestmögliche Produktion mit letzterem Verfahren war folgende. Auf 100 Th. ursprünglich vorhandenen Stickstoff finden sich:

Im Ammoniakwasser	24,2 Proc.
Im Oele als alkaloidischer Theer . . .	20,0
In dem Rückstande oder dem Koks . .	55,3

Es bleibt also auch hier noch weitaus der bedeutendste Theil des Ammoniaks in dem Koks zurück. Wie jedoch der Verfasser fand, ist es möglich, fast allen diesen Stickstoff als Ammoniak zu gewinnen, wenn Koks bei hoher Temperatur mit Wasserdampf geglüht oder verbrannt wird. Auf diese Weise kann man beinahe theoretische Ausbeute erhalten. Bei Proben in Thonretorten wurde erzielt:

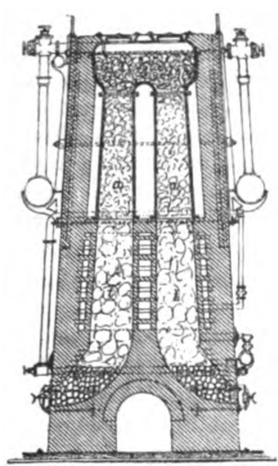
Im Ammoniakwasser	74,3 Proc.
Im Oele als alkaloidischer Theer . . .	20,4
In dem Rückstande oder dem Koks . .	4,9

Beim Arbeiten in kleineren Retorten verursachte die Schmelzbarkeit der Asche verschiedener bituminöser Schiefer sehr grosse Schwierigkeiten. Durch Anwendung von sehr grossen Retorten, in denen das Material länger, aber bei etwas niederer Temperatur verbleibt, wurde diese Schwierigkeit vollständig beseitigt. Die Retorten, wie dieselben in Fig. 63 (S. 322) abgebildet sind, haben jetzt während 1½ Jahren in den Pentland-Werken mit ausgezeichneten Erfolgen gearbeitet. Der bituminöse Schiefer wird bei *A* eingefüllt, geht zuerst durch die Eisenretorten *a* und dann durch die Thonretorten *t*. In den Eisenretorten wird der Schiefer allmählich durch die aufsteigenden heissen Gase erhitzt und die Paraffinöle abdestillirt. In der Thonretorte findet vollständige Verbrennung zu **Ammoniak** und **Wassergas** statt. Früher wurden diese Retorten in offenen Oefen erhitzt, wobei die Temperaturregelung sehr schwierig war. In den neueren Apparaten auf den genannten Werken sind daher, wie aus Fig. 64 (S. 322) zu entnehmen, durchaus Thonretorten angewendet worden. — Im Jahre 1882 fand der Verfasser, dass bei der Verbrennung dem Dampfe etwas Luft beigemischt werden kann, ohne dass dabei die Ausbeute an Ammoniak beeinträchtigt wird. Dadurch wird in den Retorten selbst Wärme erzeugt, so dass dieselben nicht so stark von aussen erhitzt werden müssen. Bei einem Versuche mit einer Retorte, bei welchem abwechselnd mit Dampf allein, oder mit einer Mischung von Dampf und Luft gearbeitet werden konnte, ergab sich bei letzterer Methode ein Gewinn an Paraffinöl von 10 Proc. und an festem Paraffine von 25 Proc.

Der bis jetzt besprochene Process betrifft nur die Gewinnung des Ammoniaks aus den bituminösen Schiefern. **Beilby** hat aber auch die Anwendung dieses Verfahrens zur Gewinnung von **Ammoniak und**

W a s s e r g a s a u s K o h l e eingehend geprüft. Die wesentliche Schwierigkeit liegt darin, dass die für die Reaction zwischen Dampf und Kohle nothwendige Temperatur mindestens 1100 bis 1200° beträgt. Ammoniak zersetzt sich aber nach R a m s e y und Y o u n g (S. 323) schon

Fig. 63.



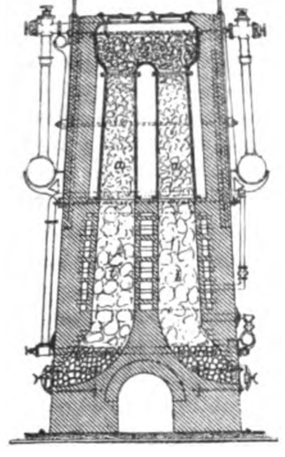


Fig. 64.

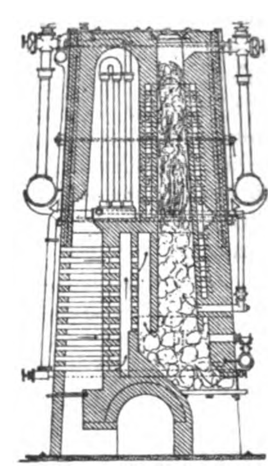


Fig. 65.

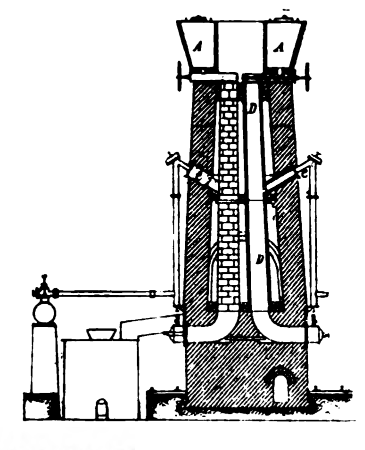
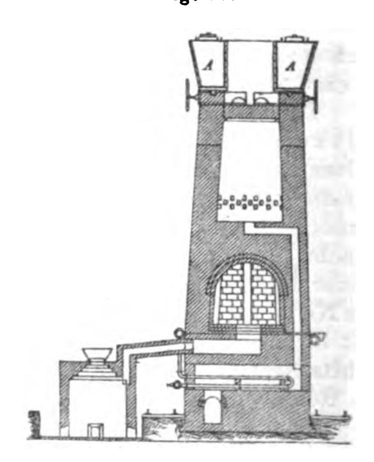


Fig. 66.



bei etwa 500°. Es ist daher nothwendig, die Berührung der Ammoniakmoleküle mit den zur Zersetzungstemperatur erhitzten Oberflächen zu verringern, was durch Verdünnung des Ammoniak haltigen Gases mit Dampf geschehen kann. Ein Theil des Dampfes lässt sich auch durch Luft ersetzen. — In Fig. 65 und 66 sind Retorten dargestellt, wie sie in den Oakbank-Werken seit Oktober 1883 zur V e r g a s u n g v o n

Kohle mit Wasserdampf verwendet werden. Das Kohlenklein wird durch eine Schraube von *A* aus ununterbrochen in die stehende Retorte *D* geschafft. Die entwickelten Gase und Theerdämpfe gehen nach unten, wo dieselben durch die rothglühenden Koks in Ammoniak und Wassergas zersetzt werden, und entweichen durch das Ausgangsrohr *e*. Die Koks werden im unteren Theile der Retorte mit Wasserdampf und Luft verbrannt. Bei gutem Arbeiten wird der Theer fast vollständig zersetzt und es lagert sich in den Condensationsröhren nur eine geringe Menge Pech ab. Der Apparat in Oakbank gibt eine Ausbeute von 40 bis 56 Kilogrm. Ammoniumsulfat für 1 Tonne Kohlenklein, was etwa 60 bis 70 Proc. des ursprünglich vorhandenen Stickstoffes ausmacht. Die Dampfmenge schwankt von 1116 bis 1563 Kilogrm. für 1 Tonne Kohle. Die Zusammensetzung des Wassergases wechselt etwas je nach Temperatur und Luftmenge. Eine Probe zeigte folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	16,6
Kohlenoxyd	8,1
Methan	2,3
Wasserstoff	28,6
Stickstoff	44,4
	100,0

Die erforderliche Wärme kann durch Abgangshitze zugefügt werden, sowie durch vorhergehende Erhitzung des Dampfes und der Luft auf Weissglut oder durch Erhitzung der Retortenwände. Nach gegenwärtigen Erfahrungen scheint es, dass eine Vereinigung beider Methoden, wie diese auch in den in Fig. 63 und 64 abgebildeten Apparaten angewendet erscheint, am vortheilhaftesten ist.

Die Zersetzung des trockenen Ammoniaks durch Hitze beginnt nach W. Ramsey und S. Young[1]) in mit Asbest gefüllten Röhren schon bei 500°. Bei 780° ist dieselbe fast ganz vollständig. Bei Anwendung von Glasgefässen zur Erhitzung beginnt die Zersetzung erst bei viel höherer Temperatur (ungefähr bei 780°). Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas die Röhre durchzieht, also die Dauer der Erhitzung ist von sehr grossem Einfluss auf die Zersetzung. Die Natur der Oberfläche des Erhitzungsgefässes ist von grosser Wichtigkeit für die Zersetzung. Die Zersetzung nimmt bedeutend zu, wenn die Erhitzungsfläche vergrössert wird. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Röhre mit Asbest, Eisen- oder Kupferspänen u. dgl. gefüllt wurde.

Nach Versuchen von H. B. Baker[2]) findet eine direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak durch glühenden Platinschwamm nicht statt. Die von Johnson (J. 1881. 193) beobachtete Ammoniakbildung ist lediglich auf den Gehalt des verwendeten Stickstoffes an Stickoxyd zurückzuführen.

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884 S. 157; Journ. Chem. Soc. 1884 S. 88.
2) Chemic. News 48 S. 187.

G. Lunge[1]) untersuchte die Einwirkung von Natron, Kalk und Magnesia auf Ammoniumverbindungen. Darnach treiben dieselben, im Ueberschuss angewendet, alles Ammoniak aus Salmiak gleich gut aus. Jedoch darf der Zeitraum der Destillation nicht erheblich unter 3 Stunden bleiben, sonst treibt auch Kalk oder Natron nicht die entsprechende Menge NH_3 aus. Es ist also bei reinem Salmiak für die Analyse ganz gleichgültig, welche der drei fixen Basen man anwendet; am einfachsten und reinlichsten ist die Arbeit mit Natron. Bei Gegenwart von fetten Aminen (Aethylamin) oder aromatischen Aminen (Anilin) werden diese unter genau den gleichen Umständen wie Ammonik in Freiheit gesetzt, d. h. bei Ueberschuss der fixen Base in 3stündiger Destillation werden alle flüchtigen Basen übergetrieben, gleichviel ob man Natron, Kalk oder Magnesia angewendet hat. Die Anwendung von Magnesia gewährt also nicht den mindesten Vortheil in der Beziehung, dass dabei etwa nur das NH_3 allein bestimmt würde. Es ist kaum anzunehmen, dass andere im Gaswasser oder in den käuflichen Ammoniaksalzen vorkommende Basen sich anders verhalten sollten (für Chinolin zeigten Nebenversuche ein mit dem Anilin übereinkommendes Resultat), und liegt also gar kein Grund dafür vor, die Natronlauge oder den Kalk in der Analyse durch Magnesia zu ersetzen. Kalk und Natron treiben bei 3stündiger Destillation mit überschüssigem Salmiak ihr volles Aequivalent an Ammoniak aus, Magnesia dagegen bei 3 bis 5stündiger Destillation nur etwa 85 Proc. der theoretischen Menge von NH_3 (vielleicht in Folge der Bildung eines nicht leicht durch Salmiak zerlegbaren basischen Chlormagnesiums). Man muss also von Magnesia stets einen Ueberschuss anwenden, während bei Natron oder Kalk dies nicht nöthig ist. Dieses Verhalten kommt natürlich nur für technische Zwecke in Betracht (vgl. J. 1883. 289).

Zur colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks mit dem Nessler'schen Reagens verwendet A. Breneman[2]) einseitig geschlossene Glasröhren, welche zu $^1/_3$ ihrer Länge aus bernsteingelbem Glas bestehen: die verschiedenen Schattirungen des Gelb sind durch verschiedene Wandstärke des gelben Theils hervorgebracht, welcher bei allen Röhren aus derselben Glassorte besteht.

Zur Bestimmung des Ammoniaks in Salzen kocht J. W. Pratt[3]) dieselben mit einer Zehntelnormal-Natriumcarbonatlösung bis zur völligen Verjagung des Ammoniaks und titrirt das überschüssige Alkali zurück.

Nach Versuchen von C. Böhmer[4]) über die Giftigkeit des Rhodanammoniums ist es bedenklich mit rhodanhaltigen Mischungen zu düngen, da die Mengen, in welchen das Rhodanammonium sich schon als Pflanzengift erwiesen hat, so gering sind, dass sie recht wohl in

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 36.
2) Journ. Americ. Chem. Soc. 1884 S. 121.
3) Chemic. News 50 S. 192.
4) Deutsche landwirthschaftl. Presse 11 S. 225.

den sogen. Rohammoniaksuperphosphaten z. B. nach von Bolton und Wanklyn dargestellt (vgl. J. 1882. 281) vorkommen können. Die schädliche Wirkung des Rhodans wird geschwächt bezieh. aufgehoben, wenn der Dünger längere Zeit vor der Einsaat ausgestreut, durch Regen in dem Boden vertheilt und das Rhodan während dieser Zeit zersetzt werden kann.

Chlornatrium und Salinenwesen.

Der Abbau unreiner Salzlagerstätten wird von A. Schernthanner[1]) ausführlich besprochen. — W. Kellner[2]) macht Mittheilungen über die Salzgewinnung in Sudan durch Verdunstung (vgl. J. 1883. 290).

C. Buttenstedt in Dürenberg (*D. R. P. Nr. 23413) macht Vorschläge zur Verdampfung von Salzsoole durch Sonnenstrahlen, H. Frasch in Cleveland (*D. R. P. Nr. 25217) solche zur Abscheidung von Salzen durch allmähliche Verdunstung von Salzlösungen. (Beide haben kaum Aussicht auf praktischen Erfolg.)

Preussen lieferte im Jahre 1883 an Salzen aus wässriger Lösung (vgl. J. 1883. 309):

Produkte	Menge Tonnen	Menge Kilogr.	Werth Mark	Betriebene Werke hauptsächlich	Betriebene Werke nebensächlich	Belegschaft Köpfe
Kochsalz (Chlornatrium)	258 199	456	6 315 828	31	3	1 766
Chlorkalium	79 257	183	10 466 742	12	2	1 404
Chlormagnesium	2 119	333	72 074	—	2	—
Schwefelsaure Alkalien:						
Glaubersalz	39 540	967	2 053 703	5	13	165
Schwefelsaures Kali	13 570	340	2 752 366	3	4	123
Schwefels. Kali-Magnesia	9 539	552	435 844	—	4	—
Schwefelsaure Magnesia	11 102	930	28 715	—	5	—
Schwefelsaure Erden:						
Schwefelsaure Thonerde	9 516	872	911 257	4	2	65
Alaun	2 362	139	323 854	4	1	119
Summe	425 208	772	23 360 383	59	36	3 642

Kalisalze.

Das Vorkommen von Kalisalzen bei dem Flecken Lübtheen in Mecklenburg, welches durch mehrere Tiefbohrungen aufgeschlossen

1) Berg- und hüttenm. Jahrb. 1884 S. *258; Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 156 und 673.
2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 408.

ist, bespricht Nettekoven[1]). Ein im September 1882 bei Jessenitz begonnenes Bohrloch ergab erst Sand, 3,7 Meter erdige Braunkohle, Thon, Gyps, dann von

252,00	bis	252,70	Meter	sehr fester Kalkstein (Dolomit),
252,70	„	328,97	„	Kalisalze,
328,97	„	329,07	„	röthliches Steinsalz,
329,07	„	329,50	„	mergeliger Thon,
329,50	„	352,70	„	wasserhelles Steinsalz.

Bei 352,7 Meter Tiefe wurde die Bohrung in Steinsalze eingestellt.

Nach Fresenius ergibt sich für die Kerne aus 252,7 bis 328,9 Meter im Gesammtdurchschnitt ein Gehalt von 13,42 Proc. Chlorkalium und von 18,9 Proc. Chlormagnesium, während die weniger ausgewaschenen Kerne aus 297 bis 329 Meter Tiefe einen durchschnittlichen Gehalt von 15,02 Proc. Chlorkalium aufweisen. Ausserdem enthalten die Kerne durchschnittlich etwa 25 Proc. Chlornatrium, 15 Proc. schwefelsaure Magnesia und 0,8 Proc. schwefelsauren Kalk. Die Kerne bestehen also im Wesentlichen aus Carnallit, Kieserit, Steinsalz und geringen Mengen Anhydrit. Eingesprengt fanden sich in denselben zahlreiche haselnuss- bis wallnussgrosse Körner von Boracit. In einzelnen Proben glaubt Fresenius auch Kainit und Bischofit gefunden zu haben. Das Verhältniss des durchschnittlichen Gehaltes der Kerne an Chlorkalium zu dem durchschnittlichen Gehalte derselben an Chlormagnesium entspricht ziemlich genau der Zusammensetzung des Carnallits. Das in der Tiefe von 335 Meter abwärts gefundene Steinsalz enthält bis 97,4 Proc. Chlornatrium. Die an den Kernen durch verschiedene Färbung sich zeigenden einzelnen Lagen der Salze verlaufen vielfach ganz horizontal, ebenso wie die zuweilen eingelagerten Anhydritschnüre, was sich namentlich an den aus den tieferen Schichten herrührenden Kernen deutlich beobachten lässt. Auch ist das Salzlager in dem etwa 500 Meter entfernten fiskalischen Bohrloche in ungefähr gleicher Tiefe wie in dem Jessenitzer Bohrloche angetroffen worden. Danach zu schliessen, ist die Lagerung des Salzes eine horizontale,

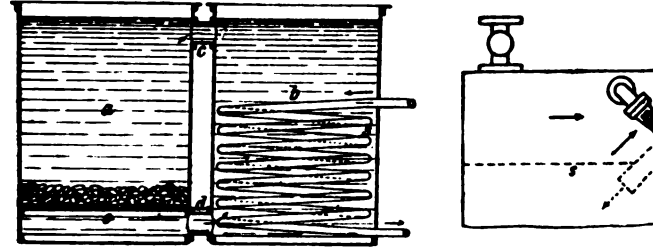
Der von R. Grüneberg in Stettin (*D. R. P. Nr. 25 775) angegebene Löseapparat besteht, wie Fig. 67 zeigt, aus zwei Gefässen *a* und *b*, welche durch Röhren *c* und *d* verbunden sind. Das zu lösende Salz wird auf dem durchlochten Doppelboden *e* des Gefässes *a* gebracht und nun die Lauge bezieh. das Wasser in die beiden Gefässe gefüllt. Der Inhalt von *b* wird durch einen Heizapparat, z. B. durch eine Heizschlange *s* erhitzt. In Folge der stetigen Temperaturerhöhung in *b* und der Zunahme des specifischen Gewichtes der Lauge in *a* wird in beiden Gefässen eine lebhafte Bewegung der Lauge in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung erzeugt werden, so dass die Lösung der auf dem Siebboden des Gefässes *a* liegenden Salze in sehr kurzer Zeit vor sich geht. Sobald die gewünschte Concentration erreicht ist, wird die völlig

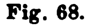
1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 113.

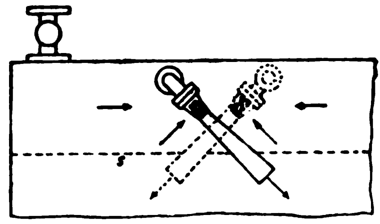
klare Lauge ohne Verwendung von Decantirgefässen aus dem Gefässe *b* zur Krystallisation abgelassen, während *a* stets mit dem betreffenden Salze gefüllt erhalten bleibt, bis die Ansammlung von unlöslichen Bestandtheilen eine Reinigung des Gefässes *a* erforderlich macht.

F. W. Dupré in Stassfurt (*D. R. P. Nr. 25018) empfiehlt in Auslaugeapparaten, welche namentlich für Stassfurter Kalisalze bestimmt sind, die Verwendung von Strahlapparaten. Dieselben werden so angebracht, dass ihre Saugöffnungen *a* (Fig. 68) mit dem Raume unter dem Siebboden *s*, die Ausstossöffnungen mit dem Raume

Fig. 67.




Fig. 68.



über dem Siebboden in Verbindung stehen. Gleichzeitig bekommt der ausgestossene Flüssigkeitsstrom durch entsprechende Lage des Strahlapparates oder der Verbindungsröhren eine solche Richtung, dass dadurch ein lebhafter Kreislauf der Flüssigkeit und der Salztheile über dem Siebboden erzeugt wird; abgesehen von einer Vermischung der Laugen soll hierdurch eine gleichmässige Vertheilung der Salztheile auf dem Siebboden erzielt werden (vgl. J. 1883. 311).

Die Schabevorrichtung an Salpeter- und Chlorkalium-Trockenapparaten von G. Sauerbrey in Stassfurt (*D. R. P. Nr. 24080) besteht aus einem gusseisernen Bette, welches an dem schmiedeeisernen Rahmen des Rührwerkes befestigt wird, das mit der Achse in einem cylindrischen Kasten sich dreht [1]).

Nach Vorster u. Grüneberg in Kalk bei Köln (Erl. D. R. P. Nr. 28772) wird die bei der Verarbeitung des Kainits auf Schönit verbleibende Mutterlauge, welche eine oder mehrere Krystallisationen von Schönit ergeben hat, bis zu einem specifischen Gewichte von etwa 35° B. eingedampft. Während dieser Verdampfung scheidet sich ein Salzgemenge aus, welches aus Chlornatrium, Chlorcalcium, Kaliummagnesiumsulfat und Magnesiumsulfat besteht und den grössten Theil des in der Lauge befindlich gewesenen Kaliums und der Schwefelsäure enthält. Die bis 35° B. verdampfte Lauge ergibt während des Erkaltens eine Krystallisation von Carnallit, welcher nach bekannten Methoden verarbeitet werden kann, und es verbleibt eine an Kalium er-

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *72.

schöpfte Endlauge. Aus dem während des Verdampfens ausgeschiedenen, an Kalium und an Schwefelsäure reichen Salzgemenge kann das darin enthaltene Kalium fast vollständig wiedergewonnen werden und zwar in Form von Kaliummagnesiumsulfat, wenn man dasselbe in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe mit heisser Kainitmutterlauge behandelt. Es gehen hierbei die Kalisalze, sowie das Magnesiumsulfat in Lösung, Chlornatrium bleibt ungelöst und beim Erkalten der Lösung krystallisirt Kaliummagnesiumsulfat aus (vgl. J. 1882. 313).

Die Consolidirten Alkaliwerke in Westeregeln (D. R. P. Nr. 27404) verarbeiten das Rohsalz zunächst auf künstlichen Carnallit, welcher dann durch Behandlung mit Schönitmutterlauge zersetzt wird. Dadurch wird der Chlorkaliumgehalt verdoppelt, während die Mutterlauge entsprechend reicher an Chlormagnesium geworden ist. Die Masse wird dann mit Magnesiumsulfatlauge in entsprechendem Verhältnisse unter Umrühren angewärmt. Es scheidet sich beim Erkalten Schönit ab, welcher ungefähr 65 bis 70 Proc. des angewendeten Chlorkaliums ausmacht, während das Uebrige in der Lauge gelöst bleibt. Diese Mutterlauge wird dazu benutzt, den oben erwähnten künstlichen Carnallit zu zersetzen. Die dabei entstehende Lauge kann verdampft werden, so dass wieder künstlicher Carnallit auskrystallisirt, oder dieselbe wird als Löselauge für Rohsalze verwendet.

In neuerer Zeit wird der Handelswerth der Potaschen nicht mehr auf Grund des alkalimetrisch ermittelten Gesammtgehaltes an kohlensaurem Alkali bestimmt, sondern es wird lediglich der Gehalt an kohlensaurem Kalium der Werthbestimmung zu Grunde gelegt, weil Potasche, namentlich Schlempepotasche, oft erhebliche Mengen von kohlensaurem Natrium enthält. W. F. Gintl[1]) ging nun bei der Aufstellung eines vereinfachten Untersuchungsverfahrens von der Erwägung aus, dass der absolute Gehalt einer Potasche an Kaliumoxyd bezieh. Kalium durch die gleichzeitige Gegenwart von Natron im überwiegend grössten Maasse beeinflusst werde und dass, mit alleiniger Ausnahme der Schwefelsäure, die Gegenwart anderer Säuren, namentlich der Phosphorsäure, der Kieselsäure, welche überdies in den Potaschen stets nur eine untergeordnete Rolle spielen, dann des Chlores einen verhältnissmässig nur geringen Einfluss auf die Höhe des Procentgehaltes an Kali in einer Potasche nehmen. Von diesen Salzen entsprechen dem Chlorkalium 63,05, dem phosphorsauren Kalium 67,03, dem kieselsauren Kalium 61,08 Proc. an Kali, während dem reinen kohlensauren Kalium 68,12 Proc. entsprechen. Nur die Schwefelsäure bedingt eine erheblichere Abweichung, sofern der Procentgehalt des schwefelsauren Kaliums an Kali 54,07 Proc. beträgt. Daraus folgt, dass die Gegenwart von Chlorkalium, phosphorsaurem Kalium und kieselsaurem Kalium, wenn, was in der Regel der Fall, der Gehalt einer Potasche an diesen Salzen die Höhe von 10 Proc. nicht wesentlich überschreitet, den Procentgehalt

1) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1883 S. 123.

derselben an Kali nur in der ersten Decimalstelle zu beeinflussen vermag und dass sohin eine Beeinflussung dieser Ziffer in den ganzen Procenten lediglich durch die Gegenwart von erheblicheren, an 10 Proc. sich nähernden Mengen von schwefelsaurem Kalium bedingt werden kann. Da nun andererseits der Einfluss, welchen die Gegenwart von kohlensaurem Natron auf die Höhe des Procentgehaltes einer Potasche an Kali nimmt, ein weitaus erheblicherer ist, so ist in der Differenz des in einer zu untersuchenden Potasche sich findenden Procentgehaltes an Kali gegen den Kaligehalt des reinen kohlensauren Kaliums ein Anhaltspunkt zur Berechnung der vorhandenen Natronmenge gegeben, wenn zugleich die Menge der gleichzeitig vorhandenen Schwefelsäure in Rechnung gesetzt wird. Angenommen, es seien nur die Carbonate von Kalium und Natrium zugegen, so ergibt sich die Zahl 0,859 als Faktor, welcher, mit der Differenz des Kaligehaltes einer solchen Mischung gegen den von reinem Kaliumcarbonate multiplicirt, direkt die Procente an vorhandenem Natron ergibt. Die allgemeine Formel für derartige Rechnungen wird, wenn mit x der gesuchte Procentgehalt an Natriumoxyd, mit n der in dem Gemenge vorhandene Procentgehalt an Kaliumoxyd bezeichnet wird, lauten müssen: x (68,12 — n) 0,859, worin der Werth 68,12 den Procentgehalt des reinen kohlensauren Kaliums an Kaliumoxyd bedeutet. — Der Procentgehalt an Kohlensäure wächst für jedes Procent Natriumcarbonat, welches an Stelle des kohlensauren Kaliums eintritt, um 0,0958 Proc. oder für jedes Procent Natriumoxyd um 0,1637, erfährt somit eine Abweichung im positiven Sinne, während die Gegenwart von fremden Säuren eine Abnahme des Procentgehaltes an Kohlensäure, also eine Abweichung im negativen Sinne bedingt und zwar in dem Verhältnisse ihrer Menge und ihrer Aequivalenz. Es wird sonach, wenn es möglich ist, das Maass der negativen Abweichung auch nur annäherungsweise zu ermitteln, in diesem ein Anhaltspunkt zur Bewerthung des von fremden Säuren in Anspruch genommenen Gehaltes an Kali und daher eine Berichtigung der Ziffer für das in Rechnung zu setzende Kali zu gewinnen sein. Diese annäherungsweise Ermittelung kann nun keine Schwierigkeiten bieten, wenn man aus der mit Hülfe des Faktors 0,859 auf Grund der Kalibestimmung berechneten Näherungsziffer für Natron die durch die Gegenwart desselben bedingte Erhöhung des Kohlensäuregehaltes über den Procentgehalt eines reinen kohlensauren Kaliums an Kohlensäure berechnet, diese Ziffer zu 31,88, d. i. dem Procentgehalte an Kohlensäure im reinen kohlensauren Kalium, zuaddirt und von dieser Summe die wirklich in dem Gemenge gefundene Kohlensäure abzieht. Man erhält so eine Differenz, welche ein Näherungswerth für die den vorhandenen fremden Säuren entsprechende Kohlensäurenmenge ist. Für gewöhnlich kann man als Mittelwerth der Aequivalenz der fremden Säuren, ausgedrückt in Kaliprocenten, 61,30 setzen. Der Unterschied der Procentwerthe eines reinen kohlensauren Kaliums gegen die der berechneten Kalimenge entsprechende Summe der genannten vier Säuren, welche sich zu 6,82 ergibt, muss zu dem Kohlen-

säuregehalte des reinen kohlensauren Kaliums in demselben Verhältnisse stehen, wie die den vorhandenen fremden Säuren entsprechende Kohlensäure zu der Kalimenge, welche hätte mehr gefunden werden müssen, wenn statt der Kaliumsalze dieser Säuren kohlensaures Kalium zugegen gewesen wäre. Hieraus ergibt sich 6,82 : 31,88 = 0,2139 als die Verhältnisszahl, mit welcher die berechnete Kohlensäuredifferenz multiplicirt eine Zahl gibt, die, von der gefundenen Kaliumoxyddifferenz abgezogen, nunmehr diese Ziffer so weit berichtigt, dass sie nun, mit dem Faktor 0,859 multiplicirt, einen der Wahrheit sehr nahe kommenden Werth für das vorhandene Natron liefert.

Bei der Ausführung des Versuches wägt man die zu untersuchende Potasche ab, bringt sie in einen Kohlensäurebestimmungsapparat und ermittelt möglichst genau, durch Zersetzen mit Salzsäure und womöglich durch direkte Wägung, den Kohlensäuregehalt. In der entsprechenden Lösung oder einem Theile derselben bestimmt man sodann direkt mit Platinchlorid das Kalium in bekannter Weise. Eine Potasche ergab z. B. 54,42 Proc. Kaliumoxyd und 29,25 Proc. Kohlensäure, die Kaliumoxyddifferenz (68,12—54,42) = 13,7 Proc. Diese Ziffer, mit dem Faktor 0,859 multiplicirt, gibt als Näherungswerth für Natron = 11,768 Proc. Hierfür der Zuwachs an Kohlensäure berechnet = 11,768 × 0,1637 = 1,925, welche zu der Differenz der gefundenen Kohlensäure 29,25 gegen den Kohlensäuregehalt von reinem Kaliumcarbonat (= 31,88) addirt den Werth 4,55 als Ausdruck für die den vorhandenen fremden Säuren entsprechende Menge an Kohlensäure gibt. Dieser, mit dem Faktor 0,2139 multiplicirt, gibt 0,973 als Maass des Kaliumgehaltes, welcher hätte mehr gefunden werden müssen, wenn alles Kali als kohlensaures Salz vorhanden gewesen wäre. Es ist nun die Kaliumoxyddifferenz d. i. 13,7—0,973 = 12,727 die berichtigte Ziffer und diese mit 0,859 multiplicirt gibt nun 10,93 Proc. Natron. Die vollständige Analyse derselben Potasche ergab dagegen:

Wasser	0,528
Unlösliches	0,080
Schwefelsäure	0,829
Kieselsäure	0,487
Chlor	2,028
Phosphorsäure	1,373
Kohlensäure	29,243
Kali	54,428
Natron	11,258

somit eine befriedigende Uebereinstimmung. Aus den so erhaltenen Resultaten erhält man die Menge des kohlensauren Kaliums und Natriums, wenn man die der Kohlensäuredifferenz entsprechende Kalimenge von dem Gesammtgehalte an Kali abzieht und den Rest als Carbonat berechnet, während das Natron direkt als Carbonat berechnet wird, wobei natürlich die Phosphorsäure als an Kalium gebunden gedacht werden muss, was bei der Werthbemessung der käuflichen Potaschen üblich ist.

Wird nach H. Hager[1]) eine 5procentige Lösung von kohlensaurem Kalium mit Silbernitrat versetzt, so erfolgt ein geblich weisser Niederschlag, welcher nur dann rein weiss ist, wenn Kaliumbicarbonat zugegen ist. Stellt man das Reagirglas in heisses Wasser, so darf der Niederschlag weder eine graue, noch graugelbe, braune bis schwarze Färbung annehmen, in welchen Fällen Schwefelverbindung, Spuren Sulfit oder auch Thiosulfat gegenwärtig sind. Wenn man einige Tropfen Ameisensäure mit Aetzammoniak übersättigt und nach Zusatz von ein Paar Tropfen Silbernitrat aufkocht, so bleibt die Flüssigkeit klar und farblos. Wenn man dagegen das Kaliumcarbonat mit Essigsäure neutralisirt und dann mit Ameisensäure versetzt, so wirkt diese auf zugefügtes Silbernitrat bei gelinder Erwärmung sofort reducirend ein.

Sodafabrikation.

a) *Ammoniaksoda und Bicarbonat.*

E. Strassburger in Schalke und P. Frauenkron in Gelsenkirchen (*D. R. P. Nr. 24 982) machen Vorschläge zur Aenderung der Apparate zur Herstellung von Ammoniaksoda, auf welche verwiesen werden mag[2]).

Zur Herstellung von Krystallsoda aus Bicarbonat des Ammoniaksodaprocesses soll dasselbe nach Angabe der Société anonyme des produits chimiques de Sud Ouest in Paris (Engl. P. 1883. Nr. 3656) mit Wasser gekocht und dann zur Krystallisation gebracht werden.

Die der Herstellung von Natriumbicarbonat aus dem als Krystallsoda bekannten Dekahydrate des Natriummonocarbonates anhaftenden Mängel bestimmten Carey (vgl. J. 1883. 315), hierfür das Monohydrat zu verwenden. H. Gaskell jr. und F. Hurter in Widnes (D. R. P. Nr. 24 490) gehen noch weiter, indem sie das wasserfreie neutrale kohlensaure Natrium durch gleichzeitige Behandlung von Wasserdampf und Kohlensäure in Bicarbonat überführen. Entsprechend dem Carey'schen Apparate wird ein drehbarer Cylinder mit hohlen Zapfen verwendet, von denen der eine für die Einführung des Wasserdampfes und der gasförmigen Kohlensäure in den Cylinder, der andere zur Abführung etwa in demselben erzeugten Ueberschusses an Feuchtigkeit dient. Nachdem in den Apparat etwa 1300 Kilogrm. trockenes Natriummonocarbonat eingeführt und die Beschickungsöffnung luftdicht verschlossen worden, wird derselbe mittels Riemenscheibe in langsame Drehung versetzt; 2 bis 6 Umdrehungen in der Minute ergeben eine genügende Geschwindigkeit. Nun leitet man durch die eine Achse Wasserdampf und Kohlensäuregas zugleich in den Cylinder; die Temperatur des Carbonates steigt und das Gasgemisch wird von demselben

---

1) Pharm. Centralh. 1884 S. 140.
2) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *118.

schnell aufgenommen; ein Nachlassen der Reaction zeigt sich sofort durch Fallen der Temperatur. Bei genügender Zufuhr von Kohlensäure und Wasserdampf verläuft der Process, welcher 10 bis 15 Stunden in Anspruch nimmt, hinlänglich gleichmässig, um nach kurzer Erfahrung Probenehmen und Prüfen überflüssig zu machen. Gegen das Ende der Operation hin wird der Wasserdampf abgestellt und nur noch Kohlensäure zugeleitet. Da jede überflüssige Feuchtigkeit durch Ueberleitungsrohre abgeführt wird, erweist sich das Endprodukt des Processes, das Bicarbonat, als völlig fertig und trocken und kann nach hinreichender Abkühlung direkt vermahlen und verpackt werden. — Wasserdampf und Kohlensäuregas können einzeln zugeführt werden; besser wird aber die gasförmige Kohlensäure, ehe sie noch in den Cylinder gelangt, durch einen kleinen, dicht bei diesem befindlichen und mit Koks oder dergl. gefüllten kleinen Thurm oder Cylinder von 1,2 Meter Höhe bei 1,5 Meter Durchmesser geleitet, in welchen gleichzeitig auch der Wasserdampf eingeführt wird. Die Zufuhr des letzteren ist so zu regeln, dass das aus dem Thurme kommende Gemisch eine Temperatur von etwa 82° besitzt, bei welcher Temperatur völlig mit Wasser gesättigtes Kohlensäuregas ein Gemisch aus nahezu gleichen Raumtheilen Kohlensäuregas und Wasser darstellt, d. i. das zur Bildung von Bicarbonat aus dem anhydrischen Monocarbonat verlangte Verhältniss. Um die Erzeugung eines trockenen Bicarbonates zu sichern, entfernt man jede überschüssige Feuchtigkeit, indem man den von Carey beschriebenen Kreislauf etwa 2 bis 3 Stunden vor der Herausnahme des alsdann fertigen Produktes herstellt, unter gleichzeitiger Absperrung der Dampfzuführung, so dass nunmehr nur trockene Kohlensäure durch den Apparat geht und den Ueberschuss an Feuchtigkeit fortnimmt.

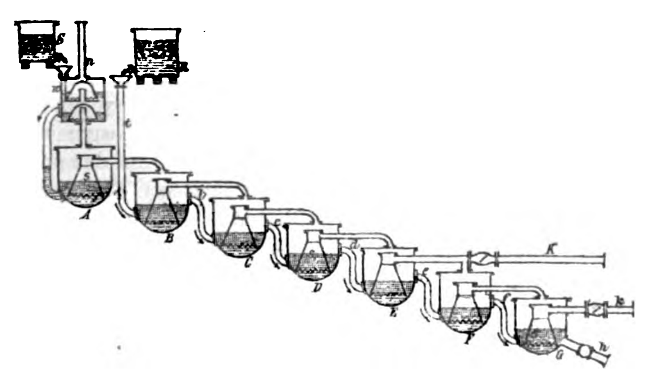
Wenn nur verdünnte Kohlensäure zur Verfügung steht, wie z. B. die durch Verbrennen von Anthracit und Koks erhaltene, oder wenn ein oder mehrere unwirksame Gase mit derselben vermischt sind, so empfiehlt es sich, zwei oder mehr Cylinder mit einander so zu verbinden, dass letztgenannte Gase ohne Verluste an Kohlensäure entfernt werden können. Es wird dies dadurch erreicht, dass man wie Carey eine Reihe von zwei oder mehr Cylindern aufstellt und das feuchte Gasgemisch aus dem einen in den nächsten Cylinder u. s. f. übertreten und das endlich allein übrig bleibende unwirksame Gas aus dem letzten Cylinder der Batterie frei entweichen lässt. Dabei verbindet man jeden Cylinder mit einem Condensator (Circulationsrohr) und auch mit einem als Anfeuchter dienenden Koksthurme, so dass die aus dem einen Cylinder in den anderen übertretenden Gase auf ihrem Wege dahin auf den zur Bicarbonatbildung aus dem anhydrischen Monocarbonate benöthigten Wassergehalt gebracht werden können. Selbstverständlich sind die Gasüberleitungsrohre so angeordnet, dass jeder Cylinder zum Entleeren, Beschicken od. dergl. aus der Batterie ausgeschaltet werden kann. Die mit den Gasen zu vermischende Menge Wasserdampf hängt natürlich von dem Gehalte derselben an Kohlensäure ab.

W. Weldon in Burstow (Engl. P. 1883. Nr. 5605) will den Ammoniaksodaprocess mit dem Leblancprocess vereinigen, indem er eine gesättigte Lösung von Natriumsulfat mit Ammoniak sättigt und dann mit Kohlensäure, während noch festes Natriumsulfat zugesetzt wird [1]).

Nach G. Carey und F. Hurter in Widnes (Engl. P. 1883. Nr. 5712) wird zu gleichem Zweck eine 50 bis 60° warme gesättigte Lösung von Natriumsulfat durch Zusatz einer gewissen Menge Soda von Eisen, Kalk und freier Schwefelsäure befreit. Die filtrirte Lösung lässt man bis auf 38° abkühlen, und behandelt sie dann mit Ammoniak, so dass 24 bis 25 Th. davon auf 100 Th. Sulfat kommen. Die Temperatur der Lösung soll nie unter 32° gehen, weil sonst Natriumsulfat auskrystallisirt, und nicht über 38° steigen, weil sonst der zur Vollendung der Reaction erforderliche Druck unzweckmässig hoch sein müsste. Nun wird so viel Kohlensäure eingeführt, dass sich Ammoniumbicarbonat bilden kann. Es ist zweckmässig, Kohlensäure einzuleiten, sobald die Flüssigkeit ammonikalisch ist, da Natriumsulfat in Lösungen von Ammoniumcarbonat löslicher ist, als in Ammoniaklösung. Sobald sich Ammoniummonocarbonat gebildet hat, ist es zur Vollendung der Reaction erforderlich, die Kohlensäure unter Druck einzuführen. Sobald sich Natriumbicarbonat abscheidet, lässt man die Lösung sich abkühlen. Das Bicarbonat wird gewaschen und durch Pressen von der Mutterlauge befreit. Aus der zurückbleibenden Lösung, welche Ammoniumsulfat, Ammoniumbicarbonat und Natriumsulfat enthält, wird durch geeignete Mittel das Ammoniak wieder gewonnen.

Die Société anonyme des produits chimiques de l'Est bezieh. D. Maguin in Nancy (*D. R. P. Nr. 28761) will dadurch eine vollständigere Einwirkung der Kohlensäure auf die

Fig. 69.



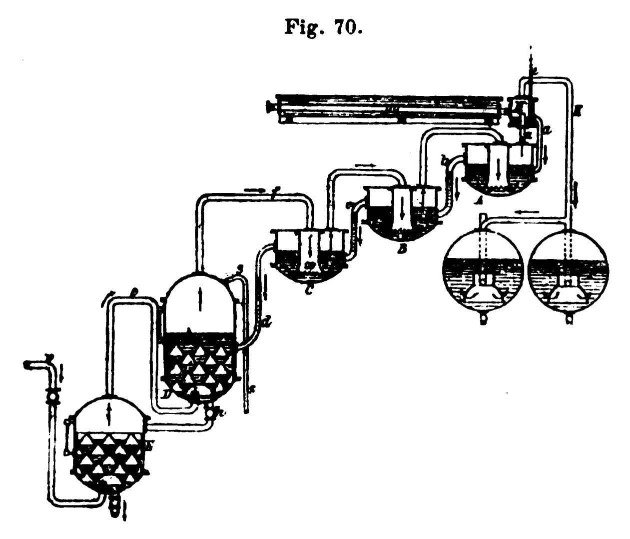
ammoniakalischen Laugen erzielen, dass letztere aus einem Behälter *R* (Fig. 69) durch ein Rohr *t* ununterbrochen zufliesst und der

1) Vgl. Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 387.

Reihe nach allmählich die Behälter *B*, *C* . . . bis zu einer gewissen Höhe füllt, indem die Lauge durch die Ueberlaufrohre *b*, *c*, *d* . . . aus einem Behälter in den nächsten übertritt und schliesslich aus dem letzten Behälter *G* durch Oeffnen des Hahnes *h* abgelassen wird. Gleichzeitig fliesst in den Behälter *A* aus dem Waschapparate *w*, welcher von *S* aus gespeist wird, eine Salzlösung, um den Gasen beim Austritte aus dem Apparate das noch mit sich führende Ammoniak zu entziehen. Diese Salzlauge vermischt sich in dem Behälter *B* mit der Ammoniaklauge und wird ihr Zufluss derart geregelt, dass sie stets einen geeigneten Procentsatz des im Gemische enthaltenen Ammoniaks bildet. Die mit einer bestimmten Geschwindigkeit eingeführte Kohlensäure geht, der Ammoniklauge entgegen, durch die Behälter, durchstreicht zuletzt den Waschapparat *w* und entweicht durch das Rohr *n* ins Freie. Dabei wird die reine Kohlensäure durch das Rohr *k*, die unreine dagegen durch das Rohr *K* zugeführt, so dass letzteres sich erst mit dem reinen Gase vermischt, wenn dieses aus *F* in den nächsten Behälter *E* übertritt. Das Gas gelangt in jedem Behälter zunächst in einen umgekehrten, unten offenen Trichter *s*, dessen Bodenrand ringsum ausgezackt ist, durchstreicht die Flüssigkeit, schleudert dieselbe in den mit Gas erfüllten oberen Raum und tritt in den folgenden Behälter über.

Zur Wiedergewinnung des Ammoniaks nach Abscheidung des Natriumcarbonates wird in den Gefässen *A* bis *C* (Fig. 70) sämmt-

Fig. 70.



liches Ammoniak mit der Kohlensäure ausgetrieben und in den Behältern *D* und *E* die Zersetzung des Salmiaks mit Kalk bewirkt. Während des Betriebes fliesst die klare Lösung durch das Rohr *t* ununterbrochen in den Sammelbehälter *M*, dann durch Ueberlaufrohr *a* nach der Destillirblase *A* und ebenso durch *b* und *c* in die Blasen *B* und *C*.



Die aus diesem letzteren Gefässe C in die Blase D übertretende Flüssigkeit enthält keine an Ammoniak gebundene Kohlensäure mehr, sondern nur noch Salmiak. In dieses Gefäss D wird daher durch eine Pumpe beständig Kalkmilch durch das Rohr s eingedrückt, welche auf die gleichzeitig ununterbrochen einströmende Lauge einwirkt und die Bildung von kaustischem Ammoniak veranlasst. Sobald die Lauge in der Blase D eine bestimmte Höhe erreicht hat, lässt man durch Oeffnen des Hahnes h einen Theil derselben in die Blase E überfliessen. Beide Gefässe D und E sind mit am Rande gezackten umgekehrten Rinnen versehen, um die Ausscheidung des Ammoniaks zu begünstigen. Der durch das Rohr v am Boden von E eintretende Dampf treibt hier die letzten etwa in der Flüssigkeit noch vorhandenen Spuren von Ammoniak aus und dieses strömt, mit Wasserdampf vermischt, durch das Rohr e in die Blase D über, wo es beim Durchstreichen der Lauge sich erheblich mit Ammoniak anreichert und dann durch das Rohr f in den inneren Trichter x des Gefässes C tritt, bis es schliesslich nebst Ammoniak und Kohlensäure durch das Rohr z in das Sammelgefäss M und weiter in die Röhren m gelangt, welche in einem Troge durch Wasser gekühlt werden. Der Wasserdampf verflüssigt sich hier grösstentheils, fliesst in den etwas geneigten Röhren m in den Sammelkasten zurück, von wo es dann durch das Ueberlaufrohr a wieder in den Apparat gelangt. Das Gemisch von Ammoniak- und Kohlensäuregas strömt mit nur noch geringen Mengen von Wasserdampf durch das Rohr H in die Gefässe O und P über, von deren Lauge es gelöst wird.

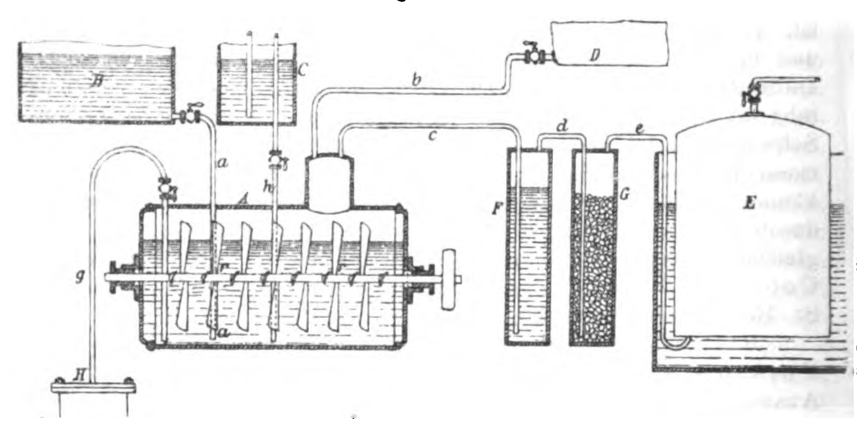
Nach L. Mond in Northwich (Engl. P. 1883. Nr. 716) wird das beim Ammoniakprocess erhaltene Natriumbicarbonat in einer runden, mit Rührvorrichtung und Deckel versehenen Pfanne getrocknet, um das dabei entweichende Ammoniak wiedergewinnen zu können.

b) *Leblancsoda und Sulfat.*

H. Herberts in Barmen (*D. R. P. Nr. 28 769) empfiehlt das saure Sulfat bezieh. Bisulfat, welches in grossen Mengen bei der Herstellung von Salpetersäure gewonnen wird, auf Glaubersalz und Kohlensäure zu verarbeiten. Zu diesem Zwecke wird eine genügende Menge der concentrirten sauren Lösung aus dem innen verbleiten Behälter B (Fig. 71 S. 336) durch ein Rohr a in den ebenfalls verbleiten Kessel A abgelassen. Mittels einer Pumpe wird dann aus dem Gefässe C durch das Rohr h nach und nach der im Kessel A enthaltenen Lösung in Wasser vertheilter kohlensaurer Kalk oder andere Kohlensäureverbindungen in genügender Menge hinzugefügt und beide Flüssigkeiten durch das Rührwerk r innig gemengt. Hierbei wird die im Bisulfate vorhandene freie Schwefelsäure unter Bildung von schwefelsaurem Kalk u. dgl. gebunden, wobei sich gleichzeitig Kohlensäure entwickelt. Dieselbe entweicht durch die Rohre c und d zu den Reinigungsgefässen F und G, dann durch Rohr e in den Gasometer E, um entsprechend verwerthet zu

werden. Waschgefäss *F* und Gasometerbehälter sind mit Chlorcalciumlösung gefüllt, Gefäss *G* mit Chlorcalciumstücken. Nach vollendeter Zersetzung lässt man durch das Rohr *b* aus dem Kessel *D* auf 6 Atm. gepresste Kohlensäure in den Kessel *A* eintreten und öffnet das Rohr *g*,

Fig. 71.



so dass die Flüssigkeit durch einen geeigneten Filtrirapparat *H* gedrückt wird. Die auf solche Weise von Gyps u. dergl. getrennte Lauge wird zur Gewinnung von Glaubersalz verdampft.

Der rotirende Sodaofen oder „Revolver“ ist ein Beispiel der vielen Bestrebungen, die theure Handarbeit durch Anwendung mechanischer Apparate zu ersetzen. Die erste Idee der Darstellung von Rohsoda in drehbaren Apparaten stammt von Elliot und Russell[1]). Dieselben probirten mit mehreren von der Maschinenfabrik Robinson Cooks u. Comp. in St. Helens gebauten Oefen. Die eigentlichen Schwierigkeiten wurden jedoch erst durch J. C. Stèphenson in der Fabrik der Jarrow Chemical Company in South-Shield überwunden. Der erste Revolver wurde im J. 1854 an diese Gesellschaft ebenfalls von Cooks in St. Helens geliefert, aber erst im J. 1868 wurden von Gaskell, Deacon u. Comp. in Widnes und von A. G. Kurtz in St. Helens die ersten weiteren Drehapparate eingeführt. Von dieser Zeit an haben diese Apparate in fast allen Sodafabriken Eingang gefunden. Der grösste bis jetzt gebaute Revolver wurde aber von der genannten Maschinenfabrik in St. Helens für die Widnes Alkali Company in Widnes gebaut und verrichtet die Arbeit von 18 Handöfen, bedeckt aber nur den Raum von drei derselben; der Drehapparat liefert täglich 80 bis 90 Tonnen Rohsoda[2]). Der Apparat besteht wesentlich aus drei Theilen: aus der Feuerung, aus

1) Dingl. polyt. Journ. 131 S. *441.
2) Engineer 58 S. *110.

dem eigentlichen Drehcylinder (Revolver) und aus der Maschine, um letzteren in Bewegung zu setzen. Die Feuerung bedeckt eine Grundfläche von 5,1 Meter × 3,1 Meter (17 × 10 Fuss engl.) und erfordert stündlich 1,27 Tonnen Kohle. Der eigentliche Revolver besteht aus einem schmiedeiseren, mit feuerfesten Steinen ausgefütterten Cylinder, welcher mit zwei Stahltragringen nach dem Systeme Cook versehen ist. Früher wurden diese Tragringe allgemein aus Gusseisen angefertigt und in der Hitze mit Reifen von Stahl oder Schmiedeisen überzogen. Diese Reifen waren jedoch ein beständiger Uebelstand, da dieselben sehr oft lose wurden. Durch die Verbesserung von Cook wird diese Schwierigkeit vollkommen beseitigt, da die Ringe aus einem einzigen massiven Stücke Gussstahl bestehen. Die Tragringe ruhen auf vier kleinen Rädchen. Der Revolver wird durch eine Zahnradübersetzung durch zwei gekuppelte Dampfmaschinen in Bewegung gesetzt. Die gleichen Drehöfen, nur in kleinerem Maassstabe, sind von Robinson, Cooks u. Comp. auch für einige der grossen Glasfabriken in St. Helens gebaut worden.

Ein Versuch, Abgangshitze durch Anwendung von Perkin's Röhren nutzbar zu machen. Die Rentabilität der Ausnützung von Abgangswärme hängt nach F. Hurter[1]) von der Art der Arbeit ab, welche geleistet werden soll und von dem Preise der Kohlen. Hurter zeigt durch Rechnung, dass bei einem Kohlenpreise von 5 Mark für 1 Tonne (der gewöhnliche Preis in England) die Temperatur der Rauchgase mindestens 220° sein muss, bevor sich die Ausnützung der Abgangswärme lohnt. Bei einem höheren Preise der Kohlen ist dies schon bei niederer Temperatur der Fall. Bei Perkin's Wasserröhren kostet 0,1 Quadratmeter Heizfläche 8 Mark. Die Temperatur der Abgangsgase muss daher mindestens 800° F. (450° C.) sein. — In der Sodafabrik von Gaskell Deacon u. Comp. in Widnes wurden die heissen aus dem Drehofen kommenden Rauchgase zuerst durch einen Dampfkessel und dann unter einer 11 Meter langen Abdampfpfanne durchgeführt. Da jedoch die Rauchgase dadurch nur etwa auf 550° abgekühlt wurden, setzte man zur Vergrösserung der Heizfläche in den Feuerzug und in die Pfanne Röhren nach Perkin's Hochdrucksystem ein. Es wurden sechs getrennte Röhrensysteme angewendet. Jedes derselben bestand aus zwei mit einander verbundenen Schlangen, von denen die eine 48,8 Meter lange im Feuerzuge, die andere 21,3 Meter lange in der Pfanne lag. Jedes System war am höchsten Punkte mit einem Expansionsgefässe, am niedersten mit einem Ventil zum Füllen mit Wasser versehen. Die Gesammtheizfläche betrug 33 Quadratmeter. Jedes System enthielt 28 Liter Wasser.

Es zeigte sich, dass die Expansionsgefässe als der wunde Punkt des ganzen Systemes angesehen werden müssen. Sind dieselben zu gross, so kocht das Wasser in den Röhren, sind sie zu klein, so entsteht ein zu

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. *67.

grosser Druck und die Röhren bersten. Eine unregelmässige Temperatur der Gase ist sehr hinderlich. Der Hauptgrund, warum sich das System nicht bewährte, lag darin, dass die einzelnen Röhrenschlangen viel zu lang waren. Die Geschwindigkeit mit welcher das Wasser in den Röhren bewegt wird, ist abhängig von dem Höhenunterschiede der Schlange in der Pfanne und der im Feuer, und von der Länge der Schlange. Bei zu grosser Länge findet grosse Reibung statt, wodurch die Bewegung verlangsamt und die Temperatur und damit auch der Druck erhöht wird. In Hurter's Apparate wurde das Wasser in den Röhren oft geradezu rothglühend. Die Wärmeausnützung des Drehofens, welcher bei einem wöchentlichen Verbrauche von 120 Tonnen Kohle (die Mischungskohle eingeschlossen) 114 Tonnen Sulfat zersetzte, vertheilte sich bei Anwendung der Perkinsröhren folgendermaassen (1 W.-E. = 1000 Kilogrm. Wasser und 1° C.):

In der Feuerung des Drehofens entwickelte Wärme		840 000
Im Drehofen verbrauchte Wärme		
a) Zur Zersetzung von Na_2SO_4 und $CaCO_3$ zu Na_2CO_3 und CaS	188 100	
b) Mit der Sodaschmelze entfernt	38 760	226 860
Zur Verdampfung verbrauchte Wärme		
a) Im Dampfkessel (Heizfläche 36,8 Quadratm. = 396 Quadratfuss engl.)	89 190	
b) In der Pfanne (Heizfläche des Bodens 40 Quadratm. = 432 Quadratfuss engl., den Perkinsröhren 33,4 Quadratm. = 360 Quadratfuss engl.)	51 990	141 180
Wärmeverluste:		
a) Durch den Kamin (Temperatur des abziehenden Gases 450°)	138 624	
b) Andere Verluste (Differenz)	333 720	472 344

Ohne Benutzung der Röhren, wenn die Abgangshitze zu direkter Oberflächenverdampfung verwendet wurde, fand folgende Wärmeausnützung statt:

In der Feuerung des Drehofens entwickelte Wärme	840 000
Im Drehofen verbrauchte Wärme	226 860
Zur Verdampfung verwendet (Verdampfungsoberfläche 40,1 Qu.-M.)	138 624

Diese beiden Ergebnisse vergleichen sich wie folgt:

Durch direkte Oberflächen-Verdampfung, indem die heissen Gase über die 40,5 Quadratm. grosse Oberfläche der Flüssigkeit hinziehen, ausgenützte Wärme	16,5 Proc.
Die durch die Gesammtheizfläche des Kessels, der Pfanne und der Perkinsröhren (110,35 Quadratm. = 1188 Quadratf.) aufgenommene Wärme, durch Eisenplatten übertragen:	16,8 „
Die auf 1 Quadratm. Oberfläche der zu verdampfenden Flüssigkeit in der Woche bei Oberflächenverdampfung direkt übertragene Wärmemenge ist ungefähr	30,21 W.-E.
Kosten der Anlage auf 1 Quadratfuss engl. Verdampfungsfläche = 5 sh. oder auf 1 Quadratmeter rund	53,75 Mark

Die auf 1 Quadratmeter indirekter Heizfläche (Kessel, Pfanne, Perkinsröhren) übertragene Wärmemenge ist ungefähr 11,23 W.-E.
Kosten der Anlage auf 1 Quadratfuss engl. Heizfläche = 9 sh. oder auf 1 Quadratmeter rund . . . . 96,75 Mark.

Es ergibt sich aus diesen Angaben, dass Nutzbarmachung von Abgangswärme durch Oberflächen-Verdampfung bei weitem am billigsten ist.

Hurter stellt zur Berechnung von Apparaten nach Perkin's Principe die folgende Formel auf:

$$\delta = \frac{H}{C} = \frac{\beta}{\alpha} \times \frac{\log [(T_1 - t_0) : (T_1 - t_1)]}{\log [(t_1 - T_0) : (t_0 - T_0)]}$$

In derselben bedeutet:
H die von den Rauchgasen bespülte Heizfläche einer Schlange.
C die Kühlfläche einer Schlange in der zu verdampfenden Flüssigkeit.
$\alpha = 23$ W.-E. die auf 1 Quadratm. und für 1^0 Temperaturunterschied von den Rauchgasen an das Wasser der Heizschlangen abgegebene Wärmemenge.
$\beta = 921$ W.-E. die auf 1 Quadratm. und für 1^0 Temperaturunterschied die von den heissen Röhren an die Flüssigkeit abgegebene Wärmemenge.
T_1 Temperatur der Rauchgase.
t_1 höchste Temperatur des Wassers in den Schlangen.
t^0 niederste Temperatur der Wassers.
T_0 Siedepunkt der Flüssigkeit in der Pfanne.

Die folgende Tabelle gibt die Verhältnisse von Heiz- und Kühlfläche, die bei verschiedenen Temperaturen angewendet werden müssen.

T_1 Celsius	T_1 Fahrenheit	$\delta = H:C$
1000	1832	3,018
900	1652	3,432
800	1472	3,990
700	1292	4,756
600	1112	5,913
500	932	7,801
400	752	11,515

Zur Berechnung der Länge der Schlangen in dem Abdampfapparate gibt der Verf. die Formel $C = 37,3 . D \sqrt{h : (1 + \delta)}$. D ist der Durchmesser der Röhren in engl. Zoll, δ der Werth von H : C in der obigen Tabelle und h der Höhenunterschied zwischen der Schlange im Feuer und der im Abdampfapparate in Fussen [1]).

C. Reidemeister [2]) beobachtete, dass sich aus Sodalaugen neben künstlichem Gay-Lussit von der Formel $Na_2CO_3.CaCO_3.5H_2O$ auch noch rhombische Krystalle abschieden, deren Zusammensetzung der Formel $2Na_2CO_3.CaCO_3 + 5H_2O$ bezieh. $2(NaO,CO_2 + CaO,CO_2) + 5HO$ entspricht. Der Gay-Lussit scheint sich namentlich bei Tem-

1) Metrisch lautet die Formel $C = 0,81 \, D \sqrt{h (1 + d)}$, wo C die Länge in Metern, D den Durchmesser in Millimetern, h den Höhenunterschied in Metern bedeutet. H.

2) Chem. Industrie 1884 S. 42.

peraturen unter 40⁰ und geringerer Concentration der Lauge zu bilden, die letztere an Wasser ärmere Verbindung bei höherer Temperatur und in concentrirteren Laugen. Dieselbe Rohlauge, welche in den Klärkästen bei einer Temperatur unter 40⁰ den Gay-Lussit absetzt, lieferte beim Vorwärmen, wobei sie eine höhere Temperatur und eine höhere Concentration annahm, ferner ebenso beim Carbonisiren, wobei gleichfalls Temperatur und Concentrationserhöhung eintrat, die an Wasser ärmere Verbindung. Wahrscheinlich ist das in den Rohsodarückständen vorhandene Calcium-Natriumcarbonat die an Wasser ärmere Verbindung (vgl. J. 1881. 272).

Nach ferneren Mittheilungen von R. Hasenclever (S. 280) sind in den Apparaten zur Herstellung von Sulfat keine Neuerungen zu verzeichnen. Das Hargreaves'sche Verfahren hat sich in Deutschland keinen Eingang verschafft und ist einstweilen die Anwendung der Jone'schen und Mactear'schen Oefen auf Potaschefabriken beschränkt geblieben (vgl. J. 1881. 264; 1882. 328). Legt man die vorjährigen Chlorkalkpreise zu Grunde, so verwerthet sich die Salzsäure in der Schlackenverarbeitung (S. 43) besser als bei der Chlorentwickelung, wie auch der Auszug der Phosphorsäure in den meisten Fällen vortheilhafter sein wird als die bisherige Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen. Zur Entwickelung von Kohlensäure stellt sich die Benutzung von Salzsäure und Kalkstein in vielen Fällen zu theuer und wird neuerdings die in der vulkanischen Eifel natürlich vorkommende Kohlensäure verflüssigt. In der Kupfergewinnung aus malachitischen Schiefern versucht man statt der Salzsäure Schwefelsäure anzuwenden und ist überhaupt in letzter Zeit vielfach bemüht, bei steigendem Preise die Salzsäure thunlichst zu ersetzen. Die deutsche Salzsäure-Erzeugung beläuft sich jährlich annähernd auf 126 450 Tonnen (von 18 Sodafabriken), dazu kommen aus den bestehenden 8 Potaschefabriken noch etwa 22 000 Tonnen, zusammen also 148 450 Tonnen Salzsäure von 20⁰ B.

Die deutsche Sodafabrikation hat in den letzten Jahren einen lebhaften Aufschwung genommen. Die Gesammterzeugung an calcinirter, kaustischer und krystallisirter Soda, welche, auf 100 Proc. Natriumcarbonat berechnet, im Jahre 1877 etwa 42 500 Tonnen betrug, ist im Jahre 1883 auf 115 500 Tonnen gestiegen. Hiervon werden heute etwa 56 200 Tonnen nach dem alten Leblanc'schen Verfahren hergestellt und etwa 59 100 Tonnen nach dem Ammoniakverfahren, während im Jahre 1877 letzteres kaum 20 Proc. der Gesammterzeugung ausmachte. Der Preis für calcinirte Soda, welcher vor 1877 durchschnittlich 23 Mark für 100 Kilogrm. betrug, stellt sich heute in gewöhnlicher Waare auf etwa 12 bis 14 Mark, während allerdings sogen. Specialitäten höher bezahlt werden. Die Verkaufspreise sind also um 45 Proc. gesunken und die Erzeugung ist auf mehr als die doppelte Menge gestiegen. Mit Berücksichtigung der geringen Ausfuhr ist der deutsche Bedarf jetzt doppelt so gross wie vor einigen Jahren, so dass die so ver-



breitete, Soda verbrauchende Industrie seit Regelung der Zölle einen überaus lebhaften Aufschwung genommen haben muss.

Die Fabrikation von Ammoniaksoda entwickelt sich nicht allein in Deutschland, sondern auch in anderen Ländern mehr und mehr. In Amerika und Russland werden Fabriken nach Solvay's Verfahren gebaut. In Oesterreich betreibt man die Ammoniaksodafabrikation in Szczakowa (Galizien) und wird der Oesterreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig das Solvay'sche Verfahren einführen und gegen Ende 1884 in Ebensee bei Gmunden die Fabrikation eröffnen. L. Mond erzeugt seit 1875 nach Solvay's Verfahren Ammoniaksoda in England und zwar in Northwich und in Sandbach jährlich 52 000 Tonnen. In Folge dieses Wettbewerbes und namentlich auch in Folge der festländischen Zollpolitik haben die alten englischen Fabriken ihre Lieferung eingeschränkt. Die bekannten grossen Firmen haben zwar ihren Betrieb aufrecht erhalten, wogegen zahlreiche kleinere Fabriken eingegangen sind. Der geringeren Zahl der englischen Leblanc'schen Sodafabriken ist es jetzt nach Verlust bringenden Jahresabschlüssen gelungen, einstweilen durch bessere Verwerthung der Chlorpräparate günstigere Betriebserfolge zu erzielen. In Frankreich errichtete Solvay auf Grund seiner langjährigen Erfahrungen zu Couillet in Belgien im Jahre 1875 die Fabrik in Dombasle bei Nancy und vergrösserte dieselbe allmählich bis zur jetzigen Jahreslieferung von 50 000 Tonnen. Beide Verfahren bestehen in Frankreich neben einander und wetteifern die alten Fabriken durch günstige Salzsäureverwerthung mit den neuen Anlagen. In Deutschland wurden, nachdem die Erfolge von Solvay bekannt geworden, zuerst von Honigmann, dann von manchen anderen Chemikern ebenfalls Versuche zur Ammoniaksodafabrikation gemacht und entstanden zahlreiche Anlagen an mehr oder weniger günstig gelegenen Orten, bevor Solvay selbst seine erste Fabrik in Wyhlen in Betrieb setzte. Es bestehen jetzt an 10 Plätzen Ammoniaksodafabriken in Deutschland, was wohl zum Theile verhindert worden wäre, wenn Solvay sein Verfahren früher bei uns eingeführt hätte. Jetzt sind seine Anlagen in Deutschland erst in der Entwickelung begriffen. Wyhlen hat die geplante Ausdehnung erreicht, Bernburg wird noch vergrössert und in Saaralben ist eine neue Anlage im Baue. Es wird daher dem erfreulichen Aufschwunge, den die Sodaerzeugung in Deutschland genommen hat, eine schwere Krisis folgen. Der Kampf zwischen der Ammoniaksodafabrikation und dem Leblanc'schen Verfahren, welcher in anderen Ländern wenigstens zu einem Waffenstillstande gekommen ist, steht in Deutschland noch erst bevor. Zunächst wird die Sodaeinfuhr bei den vergrösserten und neuen Fabrikanlagen, wenn nicht in diesem Jahre, doch 1885 ihr Ende erreichen und dann eine übermässige Lieferung beginnen, welche ungünstige Geschäftsabschlüsse zur Folge haben wird.

Zur Gewinnung von Salzsäure als Nebenprodukt der Ammoniaksoda werden nach Mond die von dem Bicarbonate ge-

trennten Laugen in einem Destillationsapparate erhitzt, bis alle flüchtigen Ammoniaksalze abgetrieben sind. Anstatt die festen Ammoniaksalze nun mit Kalk zu zersetzen, werden die Laugen eingedampft, das sich ausscheidende Kochsalz wird ausgedrückt und in der Sodafabrikation wieder verwerthet. Wenn genügende Concentration erreicht ist, wird die Lauge zum Krystallisiren gestellt und nach Auskrystallisirung des Chlorammoniums die Mutterlauge in derselben Weise weiter behandelt (vgl. S. 347). Das gewonnene Chlorammonium wird mit 2 Aeq. Schwefelsäure in eisernen oder bleiernen Pfannen erhitzt und die entweichenden Salzsäuredämpfe auf bekannte Weise condensirt oder direkt zur Chlorerzeugung verwandt. Sämmtliche Salzsäure entweicht unter 250° unvermischt mit Luft. Der in der Pfanne bleibende flüssige Rückstand besteht aus doppelt schwefelsaurem Ammoniak. Zur Ueberführung desselben in einfach schwefelsaures Ammoniak werden in die heisse Flüssigkeit ammoniakalische Dämpfe eingeleitet, wie dieselben durch Destillation von Gaswasser erhalten werden, und das sich bildende einfach schwefelsaure Ammoniak wird ausgefischt. Oder man lässt den flüssigen Rückstand auf Platten erkalten und setzt die so gewonnene feste Masse in Kammern ammoniakalischen Dämpfen aus; hierzu können die bei der Leuchtgas- und Koksbereitung gewonnenen Gase direkt verwendet werden. Man kann auch das doppelt schwefelsaure Ammoniak mit der geeigneten Menge von Kalkphosphaten mischen, so dass die freie Schwefelsäure für die Bildung von Superphosphaten hinreicht. Das Verfahren verspricht vortheilhaft zu werden (s. Abfallverwerthung).

In den Ammoniaksodafabriken ist ferner die Leistung eines zusammenhängenden Systemes von Apparaten, eines sogen. Elementes, von 10 auf 30 Tonnen täglich gesteigert, so dass bei den niedrigen Ammoniakpreisen verschiedene Fabriken recht günstige Betriebserfolge aufzuweisen haben. In den Sodafabriken nach dem Leblanc'schen Verfahren sind durch geringeren Kohlenverbrauch, durch Einführung der Thelen'schen Apparate zum Eindampfen und Calciniren, durch billigere Preise der Schwefelsäure und bessere Verwerthung der Salzsäure auch Ersparnisse gemacht und erhebliche Abminderungen in den Selbstkosten erzielt worden, so dass, wenn in Deutschland ein Kampf ums Dasein durch übermässige Lieferung entstehen sollte, wahrscheinlich nur einige wenige ganz ungünstig gelegene Fabriken nach beiden Verfahren werden den Betrieb einstellen müssen, wenn auch die Rentabilität der Sodafabrikation voraussichtlich auf Jahre hinaus eine schlechte sein wird.

Lunge (S. 282) gibt ferner folgende Zusammenstellung (siehe Tabelle S. 343) für die englische Sodafabrikation (in Tonnen zu 1016 Kilogrm.):

Die calcinirte Soda, sowie die Gesammtmengen in der 6. und 7. Spalte sind sämmtlich auf 48° englisch = 82° deutsch (Procent von Natriumcarbonat) umgerechnet. Ganz genau fällt dies keinesfalls aus, da bekanntlich viele englische Fabriken und sämmtliche englische Handelsanalytiker ihre Sodagrade nicht als wirkliche Procent von Na_2O,

Jahr	(1) Ammoniaksoda 48°	(2) Calcinirte Leblanc-Soda 48°	(3) Kaustische Soda 60°	(4) Krystallsoda 21°	(5) Bicarbonat 38°	(6) Gesammte Leblanc-Soda 48°	(7) Gesammtsoda 48°	(8) Gesammtsoda ausgedrückt als 100 Na_2CO_3
1878	10 000	197 992	84 612	170 872	11 756	387 808	397 808	326 203
1879	18 000	228 209	86 511	185 319	13 083	427 837	445 837	365 586
1880	26 000	258 893	106 384	192 926	13 539	486 882	512 882	420 563
1881	34 000	225 087	108 310	203 773	12 853	459 856	493 856	404 962
1882	42 000	230 213	116 864	180 846	14 115	466 562	508 562	417 021
1883	52 000	228 034	119 929	188 678	13 609	471 220	523 220	429 040

sondern etwas höher bezeichnen. Somit ist die Erzeugung von Leblanc-Soda aller Art so hoch, wie je vorher und in den letzten 4 Jahren fast gleich gewesen. Die Darstellung der Ammoniaksoda ist hinzugetreten und hat den nach den allgemeinen Kulturfortschritten zu erwartenden Zuwachs in der Gesammt-Sodagewinnung bestritten; aber sie macht auch jetzt nur 10 Proc. der gesammten Sodaerzeugung Englands aus und von einem Zurückdrängen der Leblanc-Soda ist dort der Menge nach nichts zu bemerken. Um so fühlbarer hat sich aber das Zurückdrängen der Preise gemacht. Wenn einmal der Bedarf gedeckt ist, so verursacht bekanntlich schon eine geringe Ueberproduktion ein starkes Weichen der Preise, welches stetig werden muss, wenn die neu hinzu tretenden Fabriken billiger als die früheren Fabriken zu arbeiten vermögen. Dieses Verhältniss ist in England sehr entschieden vorhanden, wo bis vor kurzem die Salzsäure in den Rentabilitätsberechnungen vieler Fabriken gar nicht als Faktor auftrat und z. B. in den Geschäftsrechnungen des Chlorkalkes ausgelassen zu werden pflegte. Daher mussten freilich die weniger günstig gelegenen und weniger kapitalskräftigen Fabriken eingehen; man zählt solcher 4 in Widnes, 2 in St. Helens, 1 bei Manchester, 12 am Tyne, im Ganzen in England und Irland wohl über 20. Aber dies waren natürlich gerade die kleinsten Fabriken; die grossen Leblanc-Sodafabriken in England müssen nach Ausweis obiger Tabellen ihre Erzeugung um so viel ausgedehnt haben, dass sie den durch das Eingehen jener 20 kleinen Fabriken entstehenden Ausfall reichlich ersetzen. Die nach Deutschland eingeführte Menge Superphosphat und zwar:

im J. 1880	15 600	Tonnen
1881	20 404	„
1882	24 878	„
1883	31 563	„

ist nur unbedeutend im Verhältnisse der englischen Gesammterzeugung. Nachdem die Preise für Schwefelkies in England sehr herabgesetzt worden sind, dürfte dieser Wettbetrieb in Deutschland noch weit mehr fühlbar werden. Diese Verbilligerung des Schwefelkieses macht natürlich die Leblanc-Soda wiederum widerstandsfähiger gegenüber der Ammoniak-

soda und noch mehr, wenn auch vielleicht zunächst nur zeitweilig, wirkt in dieser Richtung die durch eine Verabredung herbeigeführte Preiserhöhung des Chlorkalkes. Hierdurch muss auch in England die Leblanc-Sodafabrikation wiederum nutzbringend werden. Auch muss man sagen, dass in diesem Ausnahmefalle die Vereinigung der Chlorkalkfabrikanten wohl längeren Bestand als sonst gewöhnlich haben wird, da dieselbe nicht, wie in so vielen anderen Fällen, eine willkürliche Berechnung, sondern der Ausdruck eines schweren Nothstandes und der unleugbar zu nennenden Thatsache ist, dass die Salzsäure der Sulfatfabrikation einen selbstständigen Werth besitzt, während dieselbe früher in England als werthloses Nebenprodukt angesehen und verrechnet wurde. Für diesen Umstand scheint es unwesentlich, ob es auch den Ammoniaksodafabriken gelingen wird, ihr Chlorammonium auf Salzsäure zu verwerthen; denn dies wird ihnen wohl stets viel mehr kosten als den Leblanc-Sodafabriken die ohnehin unvermeidliche Condensation der Salzsäure. — Beim Leblanc'schen Process muss sich die Soda jetzt nach den Preisen des viel billiger arbeitenden Ammoniakverfahrens richten; bei letzterem wird aller Wahrscheinlichkeit nach die Salzsäure, wenn diese überhaupt mit irgend welchem Vortheile zu gewinnen ist, sich im Preise nach dem in dieser Beziehung viel billiger arbeitenden Leblanc-Verfahren richten müssen und daher wohl kaum je einen solchen Werth gewinnen, dass viel dabei herauskommt. Das oben erwähnte Verfahren von Mond bedingt theoretisch die Gewinnung von 2 Mol. Ammoniumsulfat (264) auf 1 Mol. Natriumcarbonat (106), also mindestens des $2^1/_2$fachen Gewichtes des ersteren auf ein Gewicht des letzteren, in der Praxis wohl noch mehr. Die im Jahre 1883 in England erzeugten 75 000 Tonnen Ammoniumsulfat würden, wenn dieselben sämmtlich von der Mond'schen Fabrik geliefert werden könnten (was doch schon wegen des Bezuges eines solchen Rohmaterials, wie es Gaswasser ist, rein undenkbar ist), theoretisch nur 30 000 Tonnen Soda, praktisch wohl kaum der Hälfte der heutigen Leistung jener Firma (52 000 Tonnen) entsprechen. Die sonstigen Ammoniakquellen stellen sich nicht besser.

Schliesslich folgt eine Zusammenstellung des Verbrauches von Kochsalz und die Erzeugung von Chlorkalk in England, ebenfalls in Tonnen zu 1016 Kilogrm.

Jahr	Kochsalzverbrauch in der Sodaindustrie	Kochsalz entspr. der Ammoniaksoda	Kochsalz in Sulfat verwandelt	Kochsalzverbrauch für Leblanc-Soda	Kochsalzverbrauch für Sulfat zum Verkaufe	Chlorkalk erzeugt
1878	568 542	12 000	556 542	465 370	91 172	105 044
1879	615 287	21 600	593 687	513 404	80 283	115 290
1880	700 016	31 200	668 816	584 258	84 558	131 606
1881	675 099	40 800	634 299	551 827	82 472	135 826
1882	679 935	50 400	629 535	559 874	69 661	135 170
1883	708 070	62 400	645 670	565 464	80 206	141 868

Für Ammoniaksoda ist nicht die wirkliche Verbrauchsmenge von Salz, meist in Form von Soole, angesetzt, welche sich ungefähr auf das Doppelte der erzeugten Soda belaufen wird; sondern ihre Ziffer für Salz ist aus der dargestellten Soda nach demselben Verhältnisse wie beim Leblanc'schen Verfahren, also 120 Salz auf 100 Soda von 48° engl. abgeleitet. Dieser Betrag findet sich in der 2. Spalte aufgeführt, welche also nicht das wirklich für Ammoniaksoda verbrauchte, sondern nur die dafür in Rechnung gestellte Menge Salz angibt und blos dazu dient, um die Zahlen der 3. Spalte abzuleiten, also die Menge des in Sulfat, für Sodafabrikation und alle anderen Zwecke verwendeten Kochsalzes. Die 4. Spalte zeigt, wieviel Salz für Leblanc-Soda aller Art (einschliesslich kaustische, Krystalle und Bicarbonat) verwendet wurde, und ist eben aus der 6. Spalte der Tabelle III nach dem Verhältnisse 100 : 120 berechnet. Durch Abziehen der Ziffern der 3. und 4. Spalte in Tabelle IV ergibt sich die 5. Spalte, also das für Sulfat zum Verkaufe verwendete Kochsalz (vgl. Abfallverwerthung).

c) *Sonstige Natriumsalze.*

Die Einwürfe von E. W. Parnell[1]) gegen die Untersuchung von G. Lunge und Smith (vgl. J. 1883. 333) über die Einwirkung von Nitraten auf Alkalisulfide bei der Herstellung von Aetznatron sind, wie G. Lunge[2]) zeigt, unbegründet, da nicht mit unreinen (Sulfid enthaltenden) Rohsodalaugen, sondern mit reinen Materialien gearbeitet ist, wodurch schon der grösste Theil der Erörterungen Parnell's hinfällig wird. Wie die früheren zahlreichen Versuche von Lunge und Smith gezeigt haben, entsteht beim Kochen von reiner concentrirter Aetzalkalilauge mit Salpeter und Eisen eine bedeutende Menge Ammoniak, welche bis auf 90 Proc. des angewendeten Salpeters entsprach. Neue unabhängige Versuche haben die Reduction von Nitrat durch Eisen wiederum vollständig bestätigt. Lunge hält es für sehr wahrscheinlich, dass die von Parnell gefundene vermeintliche Reduction von Nitrat durch Eisensulfür auf einem Irrthume beruhe. Bei den ersten Versuchen Parnell's, bei denen ohne Beisein von Eisen keine Reduction zu Ammoniak eintrat, wurde wahrscheinlich eine bedeutende Menge Salpeter angewendet, so dass die Reduction durch Natriumsulfid nur bis zu Nitrit fortschreiten konnte. Bei den letzten Versuchen, wobei Eisen angewendet wurde, war die Salpetermenge jedenfalls geringer, so dass sich Ammoniak bildete, welches dann irrthümlich als durch Wirkung von Eisensulfür entstanden angesehen wurde.

Nach E. W. Parnell in Widnes (Engl. P. 1882. Nr. 4714) enthalten die sich bei der Herstellung von Aetznatron aus der concen-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 138.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 287.

trirten Lauge ausscheidenden sogen. kaustischen Salze neben unzersetztem Natriumcarbonat und -sulfat, Aetznatron und Eisen. Um die das Letztere enthaltene anhängende Lösung zu entfernen soll durch die erhitzte Salzmasse Wasserdampf geleitet werden, welcher die flüssigen Theile mit fortreisst.

Zur Herstellung von ätzenden Alkalien will J. B. P. Closson in Paris (Engl. P. 1882. Nr. 5481) die erwärmte Lösung der Sulfate mit Kalkmilch oder Bleioxyd behandeln. Das gelöste Bleioxyd soll durch Alkalicarbonat, durch ein Sulfid oder durch Elektrolyse gefällt werden, das unzersetzte Sulfat aber sich beim Eindampfen der Lauge ausscheiden.

Zum Zerkleinern von ätzenden Alkalien versetzt F. P. Harned in Camden, N.-J. (D. R. P. Nr. 26 961) die durch Zerschlagen erhaltenen Stücke mit 1 bis 2 Proc. calcinirter Soda und führt das Gemenge durch eine Mühle, am besten durch einen sogen. Desintegrator, welcher dasselbe zerkleinert; hierauf wird die gemahlene Mischung in der gewöhnlichen Weise gebeutelt.

Krystallisirtes Natronhydrat, $3NaOH.4H_2O$ erhält man nach R. A. Cripps[1]) wenn man 500 Grm. Natriumhydrat in 250 Grm. Wasser löst und auf 40° abkühlen lässt.

Ueber die mit Natriumhydrat gefüllten Dampfkessel von M. Honigmann werden eingehende Mittheilungen gemacht[2]).

H. Böttger[3]) sättigt zur Herstellung von Natriummonosulfid eine alkoholische Lösung von Natriumhydrat mit Schwefel-Wasserstoff und setzt dann unter Luftabschluss die gleiche Menge alkoholische Natronlauge hinzu. Die durch Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle werden rasch durch Pressen zwischen Fliesspapier und endlich durch kurzes Stehen über Schwefelsäure getrocknet. Beim längeren Stehen über Schwefelsäure verwittern dieselben, indem sie allmählich bis zu 20 Proc. an Gewicht verlieren. Um Natriumdisulfid herzustellen, löst man in einer so erhaltenen Lösung von Monosulfid die erforderliche Menge Schwefel auf. Im Wasserbade löst sich der Schwefel bald auf und aus der in der Wärme dunkelbraunen, beim Erkalten heller werdenden Lösung scheiden sich beim Erkalten schwefelgelbe, in strahligen Drusen gruppirte Krystalle aus. Dieselben wurden zuerst durch Pressen zwischen Fliesspapier und dann durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet. Sie verwittern über Schwefelsäure nicht; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Na_2S_2.5H_2O$. Natriumtrisulfid, in entsprechender Weise hergestellt, gibt bei — 10° dunkelgoldgelbe Krystalle von $Na_2S_3.3H_2O$. Natriumtetrasulfid, ebenfalls durch Lösen von Schwefel in Natriummonosulfid erhalten, krystallisirte bei — 15° in orangerothen Krystallen von $Na_2S_4.8H_2O$.

1) The Pharm. Journ. 1884 S. 833.

2) Dingl. polyt. Journ. 250 S. *429; Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *69.

3) Liebig's Annal. 223 S. 335.

Die Krystalle verwittern leicht über Schwefelsäure und verlieren schon bei 40° einen Theil des in ihnen enthaltenen Krystallwassers. Im Wasserstoffstrome bei 100° verlieren sie keinen Schwefel; bei höherer Temperatur entweicht aber ein Theil ihres Schwefelgehaltes als Schwefelwasserstoff. — In Natriummonosulfid, bereitet aus 183 Grm. einer 8,2 Proc. Natrium enthaltenden alkoholischen Natronlösung wurden die zur Bildung des Pentasulfides erforderlichen 42 Grm. Schwefel gelöst. Aus der Lösung schieden sich nach einigen Tagen bei Winterkälte Krystalle von Natriumtetrasulfid ab und erst, nachdem aus der Mutterlauge derselben die Hälfte des Alkoholes durch Abdestilliren entfernt war, wurden bei einer durchschnittlichen Temperatur von — 5° dunkel orangegelbe Krystalle des Pentasulfides erhalten, für welches die Analyse die Zusammensetzung $Na_2S_5.8H_2O$ ergab. Das Natriumpentasulfid verliert bereits bei 100° im Wasserstoffstrome einen Theil seines Schwefels; bei höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Es vermag, wie schon Berzelius bemerkt, überschüssigen Schwefel aufzulösen, welcher sich beim Erkalten in kleinen Krystallen wieder ausscheidet.

Um zur Bestimmung der unterschwefligsauren Salze Unterschwefligsäure neben Essigsäure in Schwefelsäure überzuführen, wird nach G. Brügelmann[1]) eine kaltgesättigte Kaliumpermanganatlösung so lange in die siedende Probelösung getropft, bis diese eben deutlich violett gefärbt ist; hierauf wird das überschüssig zugesetzte übermangansaure Kalium mit Alkohol zerstört, der entstandene Manganniederschlag abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, worauf die erhaltene Flüssigkeit, nöthigenfalls nach Verjagung des Alkohols, die gewünschte Beschaffenheit besitzt. Die Oxydation des Thiosulfates findet nach folgender Gleichung statt: $2KMnO_4 + Na_2S_2O_3 = K_2SO_4 + Na_2SO_4 + Mn_2O_3$. Zur maassanalytischen Bestimmung eignet sich diese Reaction nicht.

Zur Herstellung von Natriumbisulfit wird nach E. Carey und F. Hurter in Widnes (Engl. P. 1882. Nr. 4512) trocknes, oder fast trocknes Natriumcarbonat in einem mit Rührer versehenem Gefässe mit gasförmiger Schwefligsäure behandelt. Die entweichende Kohlensäure soll zur Herstellung von Natriumbicarbonat dienen.

Chlor.

Wenn Chlorammonium zur Gewinnung von Salzsäure in derselben Weise wie Chlornatrium mit äquivalenten Mengen Schwefelsäure erhitzt wird, so findet dabei nach L. Mond in Northwich, England (D. R. P. Nr. 28063) nur eine theilweise Austreibung der Salzsäure statt und es bleibt ein saurer Rückstand zurück, der noch Chlorammonium enthält und aus welchem bei stärkerem Erhitzen Chlorammoniumdämpfe

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 24.

entweichen. Um alle Salzsäure aus dem Chlorammonium und andererseits aus dem Rückstande neutrales schwefelsaures Ammoniak zu erhalten, verfährt Mond folgendermaassen: Das Chlorammonium wird mit einem Ueberschusse (nahezu 2 Aeq.) von Schwefelsäure versetzt und erhitzt, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist. Der flüssige Rückstand besteht aus saurem schwefelsaurem Ammoniak. Dasselbe wird der Operationspfanne entzogen und nach dem Erhärten in Stücke gebrochen. Zum Zwecke der Ueberführung in neutrales Salz wird das saure Salz der Einwirkung von ammoniakalischen Gasen ausgesetzt, wie solche z. B. durch Destillation von Gaswasser oder anderen ammoniakalischen Flüssigkeiten erhalten werden. Diese Arbeit wird am besten in einer Reihe von Kammern ausgeführt, welche so mit einander verbunden sind, dass ein methodischer Betrieb möglich ist. Man kann auch die ammoniakalischen Gase direkt auf das geschmolzene saure schwefelsaure Ammoniak einwirken lassen, oder die Neutralisation vornehmen durch Versetzen des sauren Salzes mit einer Lösung von Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak und dergleichen leicht zersetzlichen Ammoniaksalzen (vgl. S. 342).

Die Herstellung arsenfreier Salzsäure ist nach H. Beckurts[1] leicht durch Destillation mit Eisenchlorür zu erzielen, wobei das Arsen, und zwar um so leichter, je concentrirter die Säure ist, in die ersten Antheile des Destillates übergeht. Man versetzt eine 30- bis 40procentige Säure mit etwas Eisenchlorür, entfernt die bei der Destillation zuerst übergehenden 30 Proc. als arsenhaltig und fängt die dann übergehenden 60 Proc., welche rein sind, gesondert auf. Auf diese Weise erhält man eine 20- bis 30procentige Säure. Die Methode eignet sich auch zur fabrikmässigen Darstellung arsenfreier Salzsäure, insofern die rohe meist Ferrichlorid enthaltende Säure nur mit einigen Eisenschnitzeln versetzt der fractionirten Destillation unterworfen zu werden braucht. Auch kann man noch sehr kleine Mengen von Arsen durch Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür erkennen, wenn man die ersten Antheile des Destillates prüft.

Selenhaltige Salzsäure enthält man nach Drinkwater[2] durch Destillation von Chlornatrium mit selenhaltiger Schwefelsäure (vgl. J. 1883. 265 u. 356). Verwendet man solche Salzsäure zur Prüfung auf Arsen nach Reinsch, so nimmt das Kupferblech dieselbe Farbe an, als wäre Arsen vorhanden, beim Erhitzen in einer trocknen Proberöhre erhält man aber ein Sublimat, welches sich in contrirter Schwefelsäure mit braungrüner Farbe löst.

Nach W. Weldon in London (*D. R. P. Nr. 27137) hat bei der Herstellung von Chlor das Gemisch von Manganchlorür und anderen Stoffen (vgl. J. 1882. 368) nicht genügende Cohäsion, um die ursprüngliche Form beizubehalten; vielmehr zerfallen die Stücke in

---

1) Archiv der Pharm. 222 S. 684.
2) Analyst 1884 S. 241.

Pulver, welches dann das weitere Durchstreichen der Luft durch die Beschickung verhindert, wenn, wie früher angegeben, der zur Behandlung dienende Apparat aus einer Reihe von senkrechten Cylindern besteht. Das pulverförmige Material soll nun in einer cylindrischen Retorte behandelt werden, welche von aussen erhitzt und so eingerichtet ist, dass an einem Ende das zu behandelnde Material regelmässig und selbstthätig eingeführt und am anderen Ende das feste Reactionprodukt ebenso entleert werden kann. Die Retorte *E* (Fig. 72 und 73) kann aus feuerfestem Thone oder aus Gusseisen oder auch aus beiden Materialien bestehen. Am besten erscheint es, dieselbe zum grösseren Theile ihrer Länge aus feuerfestem Thon zu machen und nur den Theil, wo die Beschickung eingeführt wird, auf eine kurze Strecke aus Gusseisen. Den äusseren Cylinder *C* kann man aus Schmiedeisen mit feuerfestem Futter herstellen. Das Ganze ruht und dreht sich auf den Reibungsrollen *D*. Durch Röhren *F* tritt Heizgas aus einem Generator in die ringförmige Verbrennungskammer *X* ein, durch Oeffnungen *e* die nöthige Verbrennungsluft. Das Heizgas kommt in dem unbeweglichen Rohre *J*

Fig. 72.

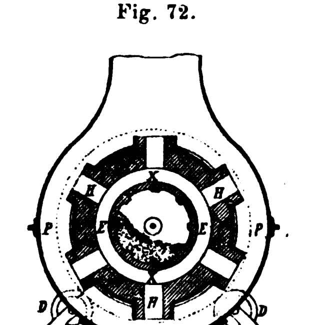
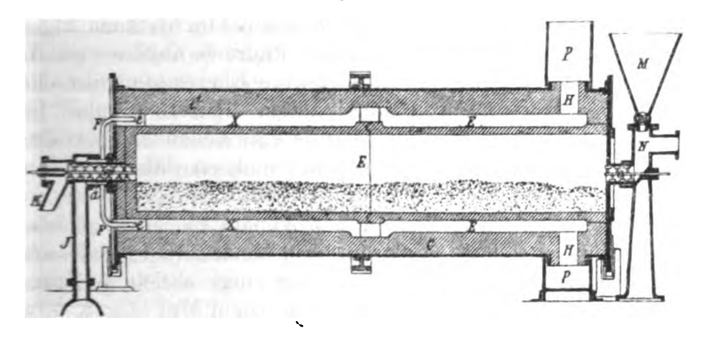


Fig. 73.



an, welches mit den Röhren *F* durch eine ringförmige Leitung *a* verbunden ist. Durch das Rohr *K* tritt Luft in das Innere der Retorte *E* ein und wird hierdurch auch das feste Reactionsprodukt, welches in der Retorte entsteht, entleert. Diese Entleerung wird durch schraubenförmig gestellte Flügel erleichtert, welche an der Achse *n* sitzen. Die mit dem entwickelten Chlor beladenen Gase entweichen durch das Rohr *N*, welches auch zur Beschickung der Retorte dient. Die Masse wird in den Trichter *M* eingetragen, in kleinen Posten nach *N* eingeführt und dann mittels der an der Achse *o* befindlichen Schraubenflügel in die Retorte *E*

hineingeschoben. Die Achsen *n* und *o* können entweder unbeweglich sein, oder sich in der entgegengesetzten Richtung wie die Retorte *E* drehen. Die Verbrennungsprodukte treten aus der ringförmigen Verbrennungskammer *X* durch die Oeffnungen *H* in die feste Rauchkammer *P*. — Das früher beschriebene Verfahren zur Herstellung von Chlor wird nun dahin geändert, dass man entweder festes $MnCl_2$ oder eine feste Mischung von $MnCl_2$ und $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ pulverisirt und mit Pulver des festen Rückstandes von der vierten Operation vermengt. Ehe die Rückstandslauge von der Behandlung eines Manganites mit Salzsäure in gewöhnlichen Apparaten verdampft werden kann, muss sie vollständig von freier Säure befreit werden. Wenn das feste Rückstandsprodukt Magnesiummanganit oder Calciummanganit ist, so kann diese Rückstandslauge leicht durch das Magnesiumoxyd oder Calciumoxyd eines Ueberschusses jenes Produktes neutralisirt werden; hat man aber Manganmanganit, so wird die Rückstandslauge aus den Entwickelungsgefässen abgelassen, ohne sie erst zu neutralisiren, und die saure Lauge wird auf die Spitze eines mit Kieseln oder anderem der Salzsäure widerstehenden Materiale gefüllten Thurmes gepumpt. Während die saure Lauge an diesem Thurme in dünnen Schichten herabrinnt, begegnet sie einem aufsteigenden Strome von heissen Gasen, etwa sonst unbenutzt abziehenden Rauchgasen od. dergl. Das Verhältniss, in welchem die heissen Gase unten an dem Thurme eintreten, und dasjenige, in welchem die saure Lauge oben einfliesst, sind so regulirt, dass, wenn die theilweise eingedampfte Lauge den Boden des Thurmes erreicht, sämmtliche ursprünglich darin enthalten gewesene freie Säure durch die heissen Gase, mit denen die Säure in Berührung gekommen, weggeführt worden ist; daher befindet sich dann die aus dem Boden des Thurmes ausfliessende Lauge in einem solchen Zustande, dass ihre weitere Eindampfung in den gewöhnlich zur Verdampfung von Flüssigkeiten dienenden Apparaten geschehen kann. Die oben aus dem Thurme entweichenden Gase sind mit Wasser- und Salzsäuredampf gemischt und müssen daher durch einen Condensationsapparat geleitet werden. Die schwache Salzsäure, welche hier niedergeschlagen wird, kann in den Apparaten, worin die bei der Sulfatfabrikation entstehende Salzsäure condensirt wird, statt frischen Wassers benutzt werden. — Es war früher vorgeschrieben, dass, ehe man festes $MnCl_2$ oder eine Mischung von festem $MnCl_2$ entweder mit $MgCl_2$ oder mit $CaCl_2$ der Wirkung von Hitze und Luft aussetzt, dieses feste $MnCl_2$ oder die Mischung von festem $MnCl_2$ mit $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ erst mit einem Theile des festen Rückstandsproduktes von der Behandlung dieser Chloride oder Mischung von Chloriden mit Hitze und Luft gemischt werden sollte. Der Zweck hiervon war der, das Zusammenschmelzen der Chloride zu einer flüssigen Masse zu vermeiden und dieselben mechanisch so zu vertheilen, dass die der Luft, womit die Chloride behandelt werden müssen, auszusetzende Oberfläche grösser wird, als wenn diese mechanische Vertheilung der Chloride nicht stattgefunden hätte. Aus demselben Grunde ist es vorgeschrieben, dass, wenn die

festen Chloride oder Mischungen von Chloriden im Zustande von Pulver gebraucht werden, dieses Pulver vor der Behandlung mit Hitze und Luft zuerst mit Pulver des festen Rückstandes von einer vorhergegangenen Operation gemischt werden soll. Verwendet man nun den beschriebenen Retortenofen und ist derselbe lang genug und derart erhitzt, dass die Wärme an dem Ende der Retorte, an welchem die Beschickung eingeführt wird, unterhalb des Schmelzpunktes des angewendeten Chlorides oder der Mischung von Chloriden bleibt, so kann die Retorte mit diesen Chloriden allein gespeist werden; die nothwendige Mischung der Chloride mit dem festen Rückstandsprodukte von der Behandlung dieser Chloride mit Hitze und Luft wird dann später in der Retorte selbst eintreten, ehe diese Chloride einen Theil der Retorte erreichen, dessen Temperatur hoch genug ist, um dieselben zum Schmelzen zu bringen.

K. Kraut[1]) greift die Arbeit von Lunge und Naef über Chlorkalk (vgl. J. 1881. 281; 1883. 366) in einer Weise an, von welcher die Zurückweisung dieser keineswegs sachlich begründeten Ausfälle durch G. Lunge[2]) sich vortheilhaft unterscheidet.

E. Dreyfus[3]) nimmt wie Stahlschmidt (vgl. J. 1876. 407) an, die Bildung des Chlorkalkes erfolge nach der Gleichung: $3Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = 2CaOH.OCl + CaCl_2 + 2H_2O$ und er zersetze sich mit kaltem Wasser nach $2Ca.OH.OCl = Ca(OH)_2 + Ca(OCl)_2$. Darnach könnte Chlorkalk höchstens 39,01 Proc. wirksames Chlor enthalten; ein etwa höherer Gehalt wird dadurch erklärt, dass ein Theil Ca.OH.OCl bereits durch Feuchtigkeit zerlegt war, so dass auf das frei werdende $Ca(OH)_2$ weiteres Chlor einwirken konnte. Bei Einwirkung von Kohlensäure soll Unterchlorigsäureanhydrid frei werden: $2CaOH.OCl + 2CO_2 = 2CaCO_3 + H_2O + Cl_2O$, welches in Gegenwart von Kohlensäure mit dem Chlorcalcium unter Freiwerden des Chlors reagirt: $CaCl_2 + CO_2 + Cl_2O = CaCO_3 + 2Cl_2$. Demnach verlor reines Chlorcalcium beim Behandeln mit einem gasförmigen Gemische von Unterchlorigsäureanhydrid und Kohlensäure in 25 Minuten 40 Proc. und in 40 Minuten 60 Proc. seines Chlors. Ein gleiches Resultat wurde mit wässriger Chlorcalciumlösung erzielt. Das beim Lösen von Chlorkalk in Wasser bleibende Calciumhydrat ist nicht ein zufälliger Bestandtheil, sondern ein Zersetzungsprocess des wirksamen Principes. Wenn man dem entsprechend trocknen Chlorkalk mit Ammoniak behandelt oder glüht, so erhält man: $2(2CaOH.OCl + CaCl_2) + 2NH_4.OH = 2NH_4Cl + 3CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 + 2O_2$ und $2(2CaOH.OCl + CaCl_2) + H_2O = 3CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 + Cl_2 + 3O$.

R. Bauer[4]) bespricht (die für Nichtchemiker bestimmten) Chlorproben für Bleichereien.

---

1) Liebig's Annal. 221 S. 108.
2) Liebig's Annal. 223 S. 106.
3) Bullet. de la Soc. de chim. 41 S. 600.
4) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 173.

Nach E. K. Muspratt in Seaforthhall bei Liverpool und G. Eschelmann in Widneess (D. R. P. Nr. 26 698) wird bei der Herstellung von chlorsaurem Kalium statt Kalk Magnesia verwendet. Diese wird mit Wasser zu einer Milch angerührt und unter beständigem Umrühren Chlorgas eingeleitet. Es entsteht eine Lösung von Magnesiumchlorat und Chlormagnesium. Dieselbe wird mit Chlorkalium erhitzt und dadurch eine Lösung von Kaliumchlorat und Chlormagnesium erhalten, aus welcher man den grössten Theil des Kaliumchlorates durch Auskrystallisirenlassen gewinnt. Die abfallenden Laugen werden weiter erhitzt und dabei das noch in Lösung verbliebene Kaliumchlorat ausgefällt, so dass die Mutterlauge nur noch Chlormagnesium enthält. Zur Wiedergewinnung des Chlores und der Magnesia lässt man die letzten Laugen abkühlen und erstarren und bewirkt die Zersetzung auf bekanntem Wege durch Wärme. Ein geringer Gehalt der erhaltenen Magnesia mit Chlormagnesium beeinträchtigt deren Wiedergewinnung bei einer neuen Operation nicht. Nach ferneren Angaben (D. R. P. Nr. 27 730) wird die durch Einleiten von Chlor in Magnesiamilch erhaltene Lösung auf 35 bis 50° B. eingedampft, so dass beim Erkalten ein Theil Chlormagnesium herauskrystallisirt. Diese Lauge wird nun mit Kaliumchlorid zersetzt unter Bildung von Kaliumchlorat und Magnesiumchlorid. Durch Krystallisation scheidet sich die Hauptmasse des ersteren ab. Die zurückbleibende Mutterlauge enthält nur noch 5 bis 10 Proc. vom Gesammtgehalte des Kaliumchlorates, deren Gewinnung nicht lohnt. Diese Lauge wird nun mit Salzsäure und Wasserdampf weiter behandelt. Hierbei zersetzt sich das Kaliumchlorat in Kaliumchlorid unter Freiwerden von Chlor, welches man mit Hilfe von Magnesia oder Kalk absorbirt. Die Salzsäure im Ueberschusse enthaltende Lösung wird mit Magnesiumcarbonat neutralisirt und bildet alsdann eine mit einer sehr geringen Menge von Kaliumchlorid verunreinigte Lösung von Magnesiumchlorid. Man dampft dieselbe bis 45° B. ein und lässt sie erkalten und erstarren. Das erhaltene feste Magnesiumchlorid kann als solches dem Handel übergeben, oder auf bekannte Weise durch Erwärmen wieder in Magnesia übergeführt und zur Erzeugung von Kaliumchlorat benutzt werden. Der geringe Gehalt an unzersetzt gebliebenem Magnesiumchlorid ist hierbei in keinerlei Weise hindernd.

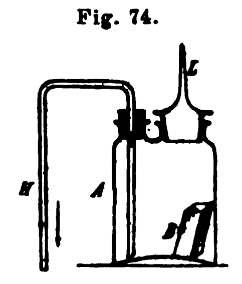
Ferner wird nach D. R. P. Nr. 27 729 zur Herstellung von chlorsaurem Natrium Magnesia mit Wasser angerührt und unter Umrühren mit Chlor gesättigt, so dass auf 1 Aeq. Magnesiumchlorat 5 bis 5,5 Aeq. Magnesiumchlorid in Lösung gehen. Diese Lösung kann man zunächst auf 35 bis 40° B. eindampfen, so dass sich beim Erkalten ein Theil des Chlormagnesiums ausscheidet. Die verbleibende Lösung, welche nur noch 4 Aeq. Chlorid auf 1 Aeq. Chlorat enthält, oder, wenn man es vorzieht, die ursprüngliche Lösung, wird nun entweder mit kaustischem Natron oder mit Natriumcarbonat oder mit einem Gemische beider versetzt. In Folge der eintretenden Umsetzung fällt hierbei Magnesia oder Magnesiumcarbonat oder ein Gemisch beider aus, wäh-

rend Natriumchlorat und Natriumchlorid in Lösung gehen. Die abdecantirte Lösung an Natriumchlorat und Natriumchlorid wird zunächst zur Abscheidung von Natriumchlorid auf 48 bis 50° B. eingedampft und dann erkalten gelassen, wobei Natriumchlorat auskrystallisirt. Die Krystalle werden auf bekannte Weise von der Mutterlauge getrennt. Der Decantationsrückstand wird gewaschen und, falls er aus Magnesia besteht, direkt, oder wenn er ganz oder zum Theile aus Magnesiumcarbonat besteht, erst gebrannt und dann wieder zur Chlorabsorption in einer neuen Behandlung benutzt. Das beschriebene Verfahren der Darstellung von Natriumchlorat bietet den Vortheil, dass die zum Absorbiren des gasförmigen Chlores angewendete Magnesia immer wieder in den Kreislauf zurückgeführt wird.

Brom und Jod.

A. Frank in Charlottenburg (*D. R. P. Nr. 25 710) verwendet reines Brom, sowie auch die flüchtigen Verbindungen desselben mit Chlor und Jod, für sich oder mit überschüssigem Brom gemischt, zur Desinfection. Zur besseren Vertheilung und Regulirung der Dämpfe dient ein Glasgefäss *A* (Fig. 74) mit zwei Oeffnungen. Durch die weitere Oeffnung wird die mit Brom getränkte Masse *B* in das Gefäss gethan; der Stöpsel dieser Oeffnung ist zu einem oben offenen Rohre *L* ausgezogen. In der zweiten Oeffnung von *A* ist ein heberförmig oder einfach rechtwinkelig gebogenes Rohr *H* befestigt. Wird nun durch *L* entweder direkt oder mittels eines Gebläses, oder durch den Druck der äusseren Luft auf das durch die Wand geführte Rohr ein Luftstrom über die mit Brom bezieh. Chlorbrom oder Jodbrom getränkte Masse *B* geführt, so verdampft das Brom oder Brompräparat und tritt durch das Rohr *H*, welches nach Bedarf cylindrisch oder eingezogen oder trichterförmig erweitert ist, an die zu desinficirenden bezieh. der Einwirkung der Dämpfe auszusetzenden Gegenstände. Da die Dämpfe des Bromes und der genannten Bromverbindungen weit schwerer sind als atmosphärische Luft, so lassen sie sich durch heberförmige Rohre direkt abheben. Je länger der Schenkel des Hebers ist, um so rascher erfolgt die Verdampfung und das Abfliessen des Dampfes. Durch ein entsprechend angebrachtes Rohrsystem kann der Brom haltige Dampf so in die verschiedenen Räume eines Gebäudes, Bergwerkes, Schiffes u. dgl. vertheilt werden, bezieh. kann man die einzelnen Ausflüsse durch Hähne oder Ventile abschliessen (vgl. J. 1883. 371).

Fig. 74.



Die Darstellungsmethoden der Bromwasserstoffsäure lassen sich nach Ad. Sommer[1]) in vier Klassen eintheilen:

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 20.

1) Direkte Verbindung von Brom und Wasserstoff. 2) Zersetzung von Wasserstoffverbindungen — wie H_2S, HJ, NH_3 und Oele — durch Brom. 3) Zersetzung von Bromverbindungen mit festen Metalloiden (besonders PBr_5), mit H_2O. 4) Zersetzung von Metallbromiden durch Säuren. Von den unter 1 bis 3 aufgeführten Methoden liefert nur diejenige mit PBr_5 gute Resultate. Verfasser beschreibt nun eine von ihm neu vorgeschlagene Methode durch Zersetzung von $ZnBr_2$ mit H_2SO_4. Das Zinkbromid wird mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Bromwasser, welches ungelöstes Brom enthält, auf Zink dargestellt. Die Lösung wird schnell eingedampft. Um gleich das beständige Hydrat von HBr, welches $5H_2O : 1HBr$ enthält, zu erzielen, destillirt man 225 Th. $ZnBr_2$, 180 Th. Wasser (das Wasser in der Schwefelsäure eingeschlossen) und 196 Th. Schwefelsäure (als H_2SO_4 berechnet) in einer Retorte: $ZnBr_2 + 2H_2SO_4 + 10H_2O = ZnSO_4.H_2SO_4 + 2HBr.10H_2O$. Das Produkt wird zur Reinigung von H_2SO_4 mit $BaCO_3$ versetzt und wieder destillirt (Siedepunkt 123°). — Sulfide lassen sich leicht in Sulfate überführen, wenn man dieselben zuerst mit Salpetersäure erwärmt und dann langsam concentrirte Bromwasserstoffsäure zusetzt.

Bei der früher in Antofagasta üblichen Behandlung der Caliche-Mutterlaugen mit Natriumbisulfit wurden nur etwa 70 Proc. des vorhandenen Jodes gewonnen (vgl. J. 1879. 337). Loive und Weissflog [1]) reduciren nun das in den Laugen neben Chlornatrium und salpetersaurem Natrium vorhandene jodsaure Natrium zunächst mit Schwefelcalcium und fällen das Jodnatrium mit Kupfersulfat und Natriumsulfit. Zur Herstellung des Schwefelcalciums wird schwefelsaures Calcium mit Kohle in einem Drehofen geglüht. Das gebildete Schwefelcalcium zerfällt beim Kochen mit Wasser bezieh. der Lauge nach den Gleichungen: $2CaS + 2H_2O = H_2CaO_2 + H_2CaS_2$ und $H_2CaS_2 = H_2S + CaS$. Der gesammte Schwefel wird also in Schwefelwasserstoff übergeführt und dieses reducirt das jodsaure Natrium: $NaJO_3 + 3H_2S = NaJ + 3H_2O + 3S$. Nach vollendeter Reduction versetzt man die Lauge mit schwefelsaurem Kupfer und schwefligsaurem Natrium: $2NaJ + 2CuSO_4 + Na_2SO_3 + H_2O = Cu_2J_2 + 2NaHSO_4 + Na_2SO_4$. Das ausgeschiedene Kupferjodür wird gewaschen und getrocknet.

In der Fabrik von Peruana, Provinz Tarapaca in Peru, gewinnt man aus den Jod haltigen Mutterlaugen, welche bei der Darstellung von Natronsalpeter abfallen, monatlich 1600 Kilogrm. Jod. Die von Harvey und North [2]) construirten Apparate dienen theils zur Darstellung einer Lösung von Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, als Fällungsmittel des Jodes, theils zum Fällen des letzteren und zur Destillation.

Das Natriumbisulfit wird durch Sättigen einer Sodalösung mit Schwefligsäure gewonnen. Die Soda stellt man durch Glühen einer

1) Génie civ. 4 S. 96.
2) Génie civ. 5 S. *106.

innigen Mischung von Natronsalpeter und Kohlenstaub im Flammofen her. Das Reactionsprodukt enthält im Wesentlichen Soda, neben Verunreinigungen wie Chlornatrium, Natriumsulfat, erdige Bestandtheile und unverbrannte Kohle. Von letzteren beiden Verunreinigungen befreit man die Soda durch Auflösen in Wasser, Absitzenlassen und Abziehen. Der Schwefel zur Erzeugung der Schwefligsäure wird in einem Ofen aus feuerfesten Steinen verbrannt. Ein Gebläse saugt die Dämpfe von Schwefligsäure durch einen „Draineur" genannten Apparat, in welchem unverbrannter Schwefel zurückgehalten wird. Von da gelangen die Dämpfe durch Siebrohre in liegende cylindrische Kessel. Ueber denselben sind zwei übereinanderstehende Bottiche angebracht, aus welchen die Sodalösung durch Röhrenleitung den Cylindern zugeführt werden kann. Der obere Bottich, zu welchem ein Wasserrohr führt, dient zum Lösen der Soda, der andere zum Klären der Lösung. Die fertige Sulfitlösung wird aus den Cylindern in Bottiche abgelassen. Ein kleiner Dampfkessel liefert den erforderlichen Dampf. — Das Jod als Natriumjodat ist in Spuren im natürlichen Natronsalpeter vorhanden, der Gehalt der Mutterlaugen kann aber auch bis zu 50 Proc. steigen. Im Durchschnitt zeigt dieselbe folgende Zusammensetzung:

Natriumnitrat	28
Chlornatrium	11
Natriumsulfat	3
Magnesiumsulfat . . .	3
Natriumjodat	22
Wasser	33
	100

Sie wird durch ein Rohr nach den zum Fällen des Jods bestimmten Holzbottichen geleitet. Dieselben sind innen mit Bleiblech ausgekleidet, um ein Durchsickern zu verhindern. Die Menge der zur Fällung nöthigen Sulfitlösung richtet sich nach dem Gehalt der Mutterlauge an Jod und führt man eine innige Mischung beider mittels Rührwerk herbei. In Form eines schwarzen Schlammes setzt sich der grösste Theil des ausgefällten Jodes am Grunde des Bottichs ab. Flocken von Jod, welche an die Oberfläche gelangen, werden mit hölzernen Schöpflöffeln entfernt und in Klärbottiche gebracht. Die von Jod zum grössten Theil befreite Mutterlauge wird in einen tiefer liegenden Behälter abgelassen und zunächst auf Nitrat verarbeitet. Die dabei fallende Mutterlauge unterliegt wieder der Verarbeitung auf Jod. — In Klärbottichen wird der am Grunde der Fällbottiche abgelagerte Jodschlamm mehrere Male mit reinem Wasser gewaschen, dann wird filtrirt und werden durch Pressen in einer Filterpresse 0,2 Meter dicke Blöcke erzeugt. Dieses Rohjod enthält 80 bis 85 Proc. reines Jod, 5 bis 10 Proc. nicht flüchtige Bestandtheile und 5 bis 10 Proc. Wasser. — Aus einer eisernen Retorte, welche mit 8 Vorlagen aus Steingut verbunden ist, wird das rohe Jod destillirt. Jede der Vorlagen hat eine Länge von 0,9 Meter und einen Durchmesser von 0,75 Meter. Die letzte ist mit einem hölzernen Deckel

geschlossen, welcher, wie überhaupt alle Fugen der sämmtlichen Vorlagen, mit Thon verkittet ist. Das bei gelindem Feuer destillirte Jod wird in kleine ausgepichte Tonnen verpackt. Die Einrichtung der Fabrik sammt den Baulichkeiten, welche in Holz ausgeführt und mit gewalztem Eisenblech gedeckt sind, hat nahezu 100 000 Frcs. gekostet.

Den Ertrag der Jodproduktion in den chilenischen Salpeterwerken schätzt man auf jährlich 300 000 Kilogrm.; ausgeführt wurden

	1881	1882
ab Iquique . .	140 000 Kilogrm.	205 800 Kilogrm.
ab Antofagasta	4 000	5 000

davon gingen ab Iquique

	1881	1882
nach England .	72 300	120 900
„ Hamburg	54 400	62 100
„ New-York	12 300	22 800

Bei der Herstellung von Normaljodlösungen hat L. Crismer[1]) gefunden, dass 0,01-Normal-Kaliumchromat (1,9396 Grm. auf 1 Liter) auf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Jodkalium nach folgender Formel einwirkt: $2K_2CrO_4 + 6KJ + 8H_2SO_4 = 5K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O + 3J_2$. Darnach setzen 193,96 Th. Kaliumchromat 379,59 Th. Jod in Freiheit und 1 Kubikcentim. 0,01-Chromat entspricht 0,0037959 Grm. Jod. 20 Kubikcentim. Jodkaliumlösung von 10 Proc., welche mit 10 Kubikcentim. Schwefelsäure (1 : 4) angesäuert sind, setzt man zu 20 Kubikcentim. 0,01-Normallösung von Kaliumchromat. Jetzt lässt man Natriumhyposulfitlösung in die Jodlösung laufen, bis die rothe Farbe in eine sehr klare, grünlich gelbe umgeschlagen ist. Dann fügt man 1 Kubikcentim. frisch bereitete Stärkelösung hinzu und fährt nun in der Bestimmung, wie von Bunsen angegeben, fort, bis die dunkelblaue Färbung in ein sehr schwaches Azurblau übergeht; man unterscheidet sehr leicht diesen Uebergang von einer Farbe zur anderen. — Um eine titrirte Jodlösung zu bereiten, genügt es, 100 Kubikcentim. der 0,01-Normallösung von Kaliumchromat in einen kalibrirten Kolben von 150 oder 300 Kubikcentim. Inhalt zu bringen, welcher 20 Kubikcentim. einer Jodkaliumlösung von 20 Proc. und 20 Kubikcentim. im Verhältnisse 1 : 4 verdünnter Schwefelsäure enthält, und bis zur Marke den Kolben mit destillirtem Wasser zu füllen. Wenn man einen Kolben von 150 Kubikcentim. Inhalt nimmt, erhält man eine 0,02-Normaljodlösung, mit einem Kolben von 300 Kubikcentim. Inhalt eine 0,01-Normaljodlösung.

Erhitzt man nach J. Krutwig[2]) Jodkalium mit der 6fachen Menge von Kaliumbichromat über einer kleinen Flamme, so entweicht alles Jod nach der Zersetzungsgleichung: $6KJ + 5Kr_2Cr_2O_7 = 6J + Cr_2O_3 + 8K_2CrO_4$. Die Menge des ausgetriebenen Jodes wird aus dem Gewichtsverluste oder aus dem bei der Behandlung der Reactionsmasse zurückbleibenden Chromoxyde berechnet. Chlornatrium dagegen wird

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 642.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 341.

von Kaliumbichromat nicht angegriffen. Man kann also ein Gemisch von Jodkalium und Chlornatrium trennen, indem man dasselbe mit Kaliumbichromat im Porzellantiegel erhitzt. Das Jod lässt sich durch Gewichtsverlust oder durch Wiegen des gebildeten Chromoxydes bestimmen. In der von Chromoxyd abfiltrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wird das Chlornatrium durch Silbernitrat gefällt und als Chlorsilber gewogen.

Salpeter und Salpetersäure.

Beim Dorfe Arané, östlich von Cochabamba in Bolivien findet sich nach Sacc[1]) ein gewaltiges Salpeterlager von folgender mittlerer Zusammensetzung: 60,7 Proc. Kaliumnitrat, 30,7 Proc. Borax und Spuren von Salz nebst Wasser, 8,6 Proc. organische Stoffe. Der Boden unter dem Salzlager besteht aus Sand, Calcium-, Magnesium- und Eisenphosphat, Borax, Ammoniaksalzen u. dgl.

Der Natronsalpeter von Peru und Chile enthält nach Dieulafait[2]) Rubidium, Spuren von Lithium, selten Cäsium, aber reichlich Borsäure. Daraus erklärt sich, dass die damit gedüngten Zuckerrüben Rubidium, aber kein Lithium und Cäsium enthalten.

Die Apparate zur Condensation der Salpetersäure von L. Rohrmann[3]) in Krauschwitz werden aus Thon geformt und sehr scharf, bis zur Sinterung gebrannt. Sie sind sehr dicht, fest und dauerhaft. Die Abströmung der Gase aus dem Entwickler, welche ent-

Fig. 75.

weder eine seitliche oder obere ist, wird durch ein 60 bis 70 Millim. starkes Thonrohr bewerkstelligt. Durch dieses Rohr treten die heissen

1) Compt. rend. 99 S. 84.
2) Compt. rend. 98 S. 1545.
3) Chemikerzeit. 1884 S. *1253.

Gase in eine Vorlage, in welcher sich neben wenig Salpetersäure alle mitgerissene Schwefelsäure niederschlägt. Aus der nun folgenden Thonkühlschlange fliesst die verflüssigte Säure durch einen Winkelhahn direkt in den untergestellten Ballon, während etwa nicht condensirte Gase durch ein rechtwinklig gebogenes, auf- und absteigendes Thonrohr in eine neue Vorlage geführt werden, an welche sich noch 2 bis 3 weitere Vorlagen anschliessen. Diese erhalten etwas Wasser, um die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes zurückzuhalten. Bei der erzielten vollständigen Condensation der Salpetersäure in der Kühlschlange dürfte es sich dort, wo eine Schwefelsäurefabrik arbeitet, empfehlen, die aus der Kühlschlange abgehenden Gase, hauptsächlich aus niederen Stickstoffsäuren bestehend, in einen kleinen Gay-Lussac-Thurm zu führen. Man kann auch das Ende der Condensation mit dem Kamine in Verbindung bringen und eine Beobachtungslaterne einschalten.

Vergiftungen durch Einathmen von Salpetrigsäure und Untersalpetersäure sind neuerdings wieder mehrfach vorgekommen[1]. Einmal waren die Gase entwickelt worden durch Zusammenmischen von Chilisalpeter mit einem, wahrscheinlich sehr sauren, Superphosphat. In einem anderen Falle hatte man in einem Materialwaarengeschäft Salpetersäure in eine zur Aufnahme überbrachte Blechschüssel abgegeben und die Käuferin beim Nachhausetragen dieser Schüssel in Folge dessen massenhaft Untersalpetersäure eingeathmet. In einem dritten Falle hatte ein Chemiker sehr viel mit rauchender Salpetersäure gearbeitet u. A. m. Diese Fälle mahnen alle Diejenigen, welche mit solchen Dämpfen umzugehen haben, zur äussersten Vorsicht, denn mehrere dieser Vergiftungen endeten tödtlich, obschon das Einathmen der erwähnten Gase nicht sehr lange Zeit gedauert hatte.

A. Irving[2] empfiehlt eine verdünnte Lösung von Schwefligsäure als ein ganz ausgezeichnetes und schnellwirkendes Heilmittel bei durch concentrirte Salpetersäure verursachten Brandwunden.

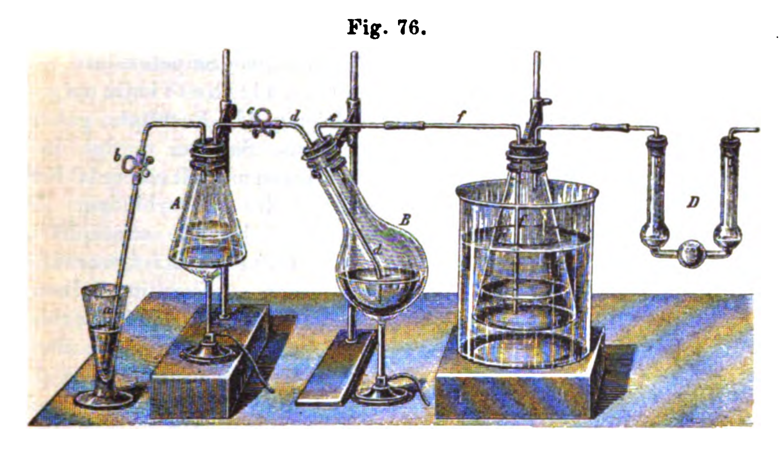
Zur Nachweisung von Salpetersäure, in Gegenwart anderer Säuren, welche ihre Reactionen verdecken können, wird nach A. Longi[3] die zu prüfende Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann mit Schwefligsäure behandelt, bis sie bleibend darnach riecht. Ist die Reduction vollendet, so dass Ammonsalze nicht mehr in Salpetersäure umgewandelt werden können, so erwärmt man mässig, um einen Theil der überschüssigen Schwefligsäure zu verjagen, fügt nach und nach kohlensaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction zu und kocht, um das Chrom und die anderen Schwermetalle zu fällen. Man filtrirt dann von einem etwa gebildeten Niederschlag ab und säuert die Flüssigkeit mit Essigsäure an. Wenn nöthig wird nochmals filtrirt. Die Flüssigkeit versetzt man mit etwas Essigsäure und reinem Bleihyper-

1) Pharm. Centralh. 1884 S. 437.
2) Chem. News 49 S. 200.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 149.

oxyd und kocht, bis nach erneutem Zusatze von Essigsäure und Bleihyperoxyd keine Stärkepapier färbenden Dämpfe mehr entweichen. Man lässt erkalten, filtrirt von dem überschüssigen Bleihyperoxyd und den etwa sonst noch ausgeschiedenen unlöslichen Stoffen ab, fällt das in Lösung gegangene Blei durch schwefelsaures Natron aus, filtrirt neuerdings und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene. Den Rückstand zieht man mit Wasser aus und prüft das Filtrat auf Salpetersäure.

E. Wildt[1]) bringt die auf Salpetersäure zu untersuchende Flüssigkeit in Kolben *A* (Fig. 76), füllt *B* halb mit Natronlauge, während *C* und *D* etwas Wasser enthalten. Nun wird der Inhalt von *A* und *B* zum Kochen erhitzt, während Quetschhahn *b* geschlossen, *c* offen

Fig. 76.



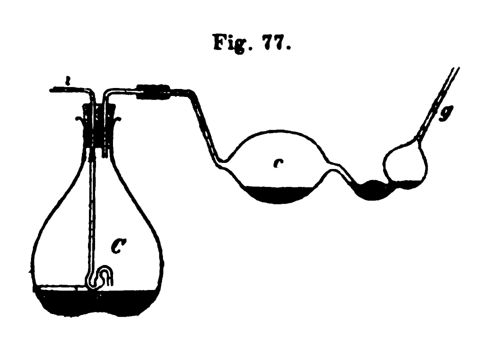
und die Verbindung *e* und *f* gelöst ist. Ist nach etwa 15 Minuten aller Sauerstoff ausgetrieben, so verbindet man *e* und *f*, schliesst *c* und öffnet *b*. Sobald aus Rohr *a* Wasserdampf ausströmt, taugt man dasselbe in das 50 Kubikcentim. saure Eisenchlorürlösung enthaltende Glas und lässt dieselbe in bekannter Weise aufsaugen. Nach Verlauf von einigen Minuten bräunt sich der Inhalt, womit der Beginn des Reductionsprocesses und der Stickstoffoxydentwickelung angezeigt wird; sobald man dies bemerkt, ersetzt man bei *c* den Quetschhahnverschluss durch den Druck der Finger und beobachtet durch zeitweise Verminderung desselben, ob die Flüssigkeit in der Röhre *d* noch das Bestreben zeigt nach *A* überzusteigen oder ob sich ein Druck nach *B* geltend macht; ist letzteres der Fall, so öffnet man die Röhre ganz. Hierbei ist jedoch vorsichtig zu verfahren und es empfiehlt sich, etwas Druck in dem Gefäss *A* entstehen zu lassen, weil sonst leicht ein Zurücksteigen von *C* aus stattfindet, wodurch die Bestimmung unbrauchbar würde. Man regelt die Flammen so, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen nicht zu heftig kocht, aber

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 151.

auch Zurücktreten des Wassers aus der Vorlage *C* nicht möglich ist, und treibt auf diese Weise das gebildete Stickstoffoxydgas aus. Dasselbe wird durch die Natronlauge im Kolben *B* von der Salzsäure befreit und gelangt dann in die durch Wasser stets kühl gehaltene Vorlage *C*, wo dasselbe durch den darin befindlichen Sauerstoff der atmosphärischen Luft unter Mitwirkung der Wasserdämpfe zu Salpetersäure oxydirt wird. Bei der gegebenen Grösse des Kolbens reicht der darin vorhandene Sauerstoff vollständig zur Oxydation des aus 0,5 Grm. Chilisalpeter entstehenden Stickoxydgases aus. Die gebildete Salpetersäure löst sich in dem Wasser der Vorlage *C* auf und nur bei etwas stürmischer Entwickelung oder unzureichender Kühlung tritt zuweilen eine geringe Menge Salpetersäure in die Peligot'sche Röhre *D* über. Nach Verlauf von ungefähr einer Stunde trennt man noch während des Kochens der Flüssigkeiten in den Kolben *A* und *B* die Gummiverbindung von *e* und *f* und titrirt darauf die in *C* und *D* enthaltene Salpetersäure.

H. Wilfarth[1]) empfiehlt für die Gehaltsbestimmung des Chilisalpeters statt des wenig befriedigende Resultate gebenden Verfahrens von Böhmer[2]) etwa 0,5 Grm. Salpeter o. dgl. in den Böhmer'schen Zersetzungsapparat zu bringen und mit einem 10 Kubikcentim. Sodalösung enthaltenden Reagircylinder zu verbinden. Dann wird Kohlensäure durch die Apparate geleitet, bis alle atmosphärische Luft entfernt ist, worauf man den Absorptionskolben *C* (Fig. 77) damit verbindet, damit das erzeugte und gewaschene Stickoxydgas durch die Röhre *i* eintritt, welche an ihrer Mündung nahe der Oberfläche der Flüssigkeit etwas erweitert und umgebogen ist, so dass durch ein Tröpfchen Wasser hier ein Verschluss gebildet werden kann, welcher eine Diffusion gegen den Gasstrom verhindert. Das Gefäss *c* ist birnförmig, etwa 150 Kubikcentimeter gross. Man beschickt den Absorptionsapparat, indem man im Kolben *C* 20 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd von genau bestimmtem Säuregehalt mit 20 Kubikcentim. titrirter Natronlauge mischt und etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit in den Apparat *c* saugt, zu welchem Zwecke der Schenkel *g* so lang sein muss, dass der Boden des Kolbens *C* bequem erreicht werden kann. Der Apparat wird dann so befestigt, dass sich ein Theil des Aufgesogenen in dem Gefässe *c* befindet. Bei dieser Versuchsanordnung streicht das entwickelte Stickoxydgas über

Fig. 77.



1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 19 S. 439.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1883 S. *20.

die Oberfläche der Flüssigkeiten. Leitet man dasselbe in Blasen durch die alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung, so tritt eine zu rasche Zersetzung ein. Erst der letzte Rest des Gasstromes ist gezwungen durch die Flüssigkeit zu gehen, damit hier geringe Säuremengen vollständig zurückgehalten werden. Bei *g* kann man zur Controle noch einen mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd beschickten Apparat anfügen. Man füllt nun durch den Scheidetrichter des Zersetzungskolbens letzteren mit 20 bis 30 Kubikcentim. concentrirter Eisenchlorürlösung und 60 Kubikcentim. Salzsäure von 1,124 spec. Gew., erhitzt bis nahe zum Kochen und stellt die Kohlensäure ab. Wenn die Stickoxydentwickelung beginnt, macht man die Flamme ganz klein, so dass die Zersetzung allmählich und gleichmässig erfolgt und die Dauer derselben vom Anfang der Entwickelung bis zum beginnenden Hellwerden der Flüssigkeit 20 bis 30 Minuten beträgt. Wenn die Stickoxydentwickelung fast aufgehört hat, leitet man wieder Kohlensäure durch den Apparat bis man sicher ist, alles Stickoxyd ausgetrieben zu haben. Wenn die Operation beendet ist, spült man den Inhalt von *c* wieder in den Kolben *C* zurück, übersättigt mit Schwefelsäure, lässt einige Minuten stehen, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure, kühlt bis Zimmertemperatur ab und titrirt mit Natron.

Wirft man nach H. Hager[1]) auf reine concentrirte Schwefelsäure einen Phenolkrystall, so wird dieselbe bei Gegenwart von Stickstoffsäuren Roth bis Grün gefärbt. — A. Longi[2]) empfiehlt statt dessen Paratoluidinsulfat als Reagens auf Salpetersäure.

Zur maassanalytischen Bestimmung kleiner Mengen Salpetersäure wird nach A. Longi[3]) die verdünnte, durch Diphenylamin blau gefärbte Lösung mit einer titrirten Lösung von schwefelsaurem Zinnoxydul und überschüssiger Schwefelsäure versetzt, bis die blaue Färbung dauernd verschwindet. Aus dem verbrauchten Volum der Zinnlösung ergibt sich der Gehalt an Salpetersäure nach $4SnSO_4 + 4H_2SO_4 + 2HNO_3 = 4Sn(SO_4)_2 + 5H_2O + N_2O$.

Um bei der Stickstoffbestimmung in salpetersauren Salzen und Düngermischungen mit Eisenchlorür und Messen des gebildeten Stickoxydes das Zurücksteigen in den Zersetzungskolben zu vermeiden, lässt Müntz einen Strom von Kohlensäure durchgehen und diese durch Einführen einer kleinen Menge concentrirter Natronlauge absorbiren. Da hierbei die Bildung von Natriumcarbonat das Ablesen erschwert, so schlägt C. Mohr[4]) vor, statt dessen die Bürette mit einer Natronlauge von 1,2 Eigengewicht zu füllen. Für kleinere Laboratorien empfiehlt er folgendes Verfahren: Von dem zu untersuchenden Ammoniaksalz wird, wenn es annähernd rein ist, eine 2procentige Lösung hergestellt; von Düngermischungen werden 5 oder 10 Grm. auf 100 Kubik-

1) Pharm. Centralh. 1884 S. 289.
2) Gazz. chim. 13 S. 465; Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 350.
3) Gazz. chim. 13 S. 469 und 482.
4) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 26.

centim. genommen. Mit dieser Lösung wird eine graduirte Pipette von 10 Kubikcentim. Inhalt, an deren unterem Theile sich ein kleiner Gashahn mit Ausflussspitze befindet, angefüllt. Eine 150 Kubikcentim. haltende Zersetzungsflasche erhält 50 Kubikcentim. einer Lösung von Brom in Aetznatron; die Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen und durch die eine Oeffnung die eben genannte Pipette eingefügt, durch die andere eine als Abzugsröhre dienende Glasröhre gesteckt. Letztere wird durch eine Hand lange Kautschukröhre mit der oben beschriebenen Gasbürette mit Hahn und Wasserfüllung in Verbindung gesetzt. Das Einfügen eines Kautschukrohres ist aus dem Grunde nöthig, weil man nach der Zersetzung die Flasche schütteln muss, um das absorbirte Stickstoffgas zu entwickeln. Nach Herrichtung der Gasbürette und Einstellen der Pipette öffnet man vorsichtig den Hahn und lässt tropfenweise bis auf 10 Kubikcentim. auslaufen. Die Gasentwickelung erfolgt ganz ruhig und auch ohne merkliche Erwärmung. Nach Ablauf der 10 Kubikcentim. Ammoniaklösung schüttelt man reichlich. Alles Andere ist bekannt.

Green und Rideal[1]) zeigen, dass die Bildung von Diazobenzol aus Anilin durch Salpetrigsäure ganz quantitativ verläuft. Die Verfasser gründen darauf eine Methode zur Bestimmung der Salpetrigsäure, welche jedoch besonders wegen ihrer langen Dauer (1 Tag) keine besonderen Vorzüge vor den schon bekannten Methoden zu haben scheint.

R. Meldola[2]) hat beobachtet, dass p-Amidobenzolazodimethylanilin, $NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_4N(CH_3)_2$, leicht durch Salpetrigsäure diazotirt wird. Das Tetrazosalz, $C_6H_4.N_2Cl.N_2.C_6H_4N(CH_3)_2$, wird, in verdünnter Lösung der Luft ausgesetzt, stark blau. Zur Herstellung dieser Verbindung wird p-Nitranilin diazotirt und die Lösung mit der theoretischen Menge von Dimethylanilin, in verdünnter Salzsäure gelöst, versetzt. Die Mischung wird bald roth und man erhält nach 3- bis 4-stündigem Stehen derselben in Eiskälte einen schön krystallinischen Niederschlag. In der Lösung glänzen die Krystalle mit stahlblauem metallischem Reflex; sie bestehen aus dem Chlorhydrate der Nitroazoverbindung: $C_6H_4.NO_2.N_2.C_6H_4N(CH_3)_2HCl$. Der Niederschlag wird abfiltrirt, sorgfältig mit Wasser abgespült und reducirt. Die Substanz wird in einen Siedekolben übergeführt und mit Alkohol und Salzsäure zum Sieden erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. So erhält man eine schön rothe Lösung, deren Farbe bei Zugabe von überschüssigem Ammoniak in Braun umschlägt. Hierbei scheidet sich etwas Base ab. Fügt man nun zu der heissen Lösung Schwefelammonium und kocht das Ganze etwa 10 bis 15 Minuten, so geht die Gesammtmenge der Base wieder in Lösung, wobei die zuvor braune Färbung sich in gelbliches Orange verwandelt. Sobald die Reduction beendet ist, giesst man die

1) Chemic. News 49 S. 173.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 256.

alkoholische Lösung in eine grosse Menge kalten Wassers und lässt einige Stunden stehen. Die Amidobase scheidet sich dann als ein dunkel orangefarbenes Pulver ab. Man sammelt dasselbe, wäscht es mit Wasser, löst in kalter verdünnter Salzsäure, filtrirt die Lösung zur Entfernung von Schwefel enthaltenden Verunreinigungen und fällt die Base durch Ammoniak. Löst dieselbe sich dann noch nicht in verdünnter Salzsäure, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auf, so muss der Reinigungsprocess von Neuem vorgenommen werden. Um die Lösung zum Gebrauche fertig zu machen, löst man die Amidobase in verdünnter Salzsäure im Verhältnisse von 0,5 Grm. auf 1 Liter auf. Diese Lösung besitzt eine tiefrothe Farbe. — Soll nun eine Flüssigkeit auf Salpetrigsäure geprüft werden, so fügt man zuerst ein paar Tropfen der rothen Lösung hinzu und unmittelbar darauf einige Tropfen Salzsäure; darauf wird Ammoniak tropfenweise zugegeben und die Lösung nach jeder Zugabe umgerührt, bis die blaue Farbe erscheint.

Statistik. Die Ausfuhr von Natronsalpeter aus den Salpeterdistrikten des westlichen Südamerika war im verflossenen Jahre grösser als je zuvor. Es wurden vom 1. Januar bis 31. December nach Europa verschifft 530 000 Tonnen gegen 410 000 in 1882. Hiervon kamen nach Hamburg 190 000 Tonnen, nach England 105 000 Tonnen, nach Frankreich 88 000 Tonnen, nach Holland und Belgien 56 000 Tonnen; das Uebrige vertheilte sich auf die Mittelmeerländer. Ueberhaupt hat die Produktion den Verbrauch in den letzten drei Jahren wesentlich überstiegen; die Verschiffungen von Südamerika betrugen 1881: 319 000, 1882: 410 000 und 1883: 530 000 Tonnen; dagegen schätzte man den Gesammtverbrauch der Welt in

	1881:	1882:	1883:	
auf dem Continente . . .	165 500	237 000	314 000	Tonnen
in Grossbritannien . . .	65 500	75 500	99 000	„
in den Vereinigten Staaten .	55 000	60 000	55 000	„
	286 000	372 500	468 000	Tonnen

Man erwartet, dass die Produktion im vergangenen Jahre ihren Höhepunkt erreicht hatte und dass dagegen der Bedarf für Agrikulturzwecke weitere Fortschritte machen und damit demnächst das Gleichgewicht zwischen Produktion und Verbrauch wieder hergestellt werde. Zu den gegenwärtigen Preisen dürfte es überdem unmöglich sein, auf die Dauer zu exportiren, weil sie der Mehrzahl der Producenten bereits Verluste bringen. Die Preise waren im vergangenen Jahre rückgängig. Zu Anfange des Jahres wurde im Hamburger Markte 23,5 Mark, Ende des Jahres 21 Mark für 100 Kilogrm. notirt.

Phosphor, Phosphorsäure und Phosphate.

J. Remsen und E. H. Keiser[1]) oxydiren zur Bestimmung des Kohlenstoffes im gewöhnlichen Phosphor diesen mit reiner Salpetersäure und leiten die entwickelten Gase durch Wasser, dann über glühendes Kupfer und Kupferoxyd, nochmals durch Wasser, dann in Barytlösung. Käuflicher Phosphor enthielt 0,026 bis 0,043 Proc. Kohlenstoff.

1) Americ. Chem. Journ. 6 S. 153.

v. Horstig[1]) bespricht die Aufarbeitung der Lahnphosphorite; dieselben werden gewaschen und in starken Mahlgängen gepulvert, um mit Schwefelsäure aufgeschlossen zu werden. Die leistungsfähigste Phosphoritmühle an der Lahn ist die dem Hause H. u. E. Albert gehörige zu Fürfurt an der Lahn, wo zwei Turbinen von 400 Pferdekr. zum Waschen und Mahlen von Phosphorit in 7 Gängen, deren zwei immer in Reserve und Instandsetzung sind, verwendet werden; dieselbe leistet bei normalem Wasserstande 600 Tonnen staubfein gemahlenes Material. Der Phosphorit geht sämmtlich durch Steinbrecher und von diesem mittels Becherwerkes auf ein Walzwerk, von welchem aus die einzelnen Gänge beschickt werden (vgl. J. 1883. 381).

Ein im Kreise Ardatow des Nishegorodschen Gouvernements ziemlich bedeutendes Lager bildender Phosphorit, welcher sich durch seine Härte auszeichnete und daher nur schwer zu zerstossen war, enthielt nach N. Ljubawin[2]) 55,6 Proc. phosphorsaures Calcium nebst 4,2 Proc. Fluorcalcium, besteht also wesentlich aus Apatit.

Nach P. de Gasparin[3]) enthalten die Gesteine ausgedehnter Lager bei Viviers am rechten Rhoneufer, bei St. Maximin am Var u. a. 20 bis 34 Proc. Phosphorsäure (vgl. J. 1882. 386).

Guano von Bou Zigza hatte nach Tingry[4]) folgende Zusammensetzung:

	I	II
Wasser	23,80	52,00
Thon- und Kieselerde	9,20	10,00
Organische Bestandtheile	35,20	28,00
Calcium- und Magnesiumphosphat	12,10	2,30
Chloralkalien	5,80	1,00
Sulfate des Calciums, Natriums u. Kaliums	2,90	1,05
Nitrate	—	Spuren
Carbonate	—	—
Ammoniak	7,30	2,85
Verlust	3,70	2,80
	100,00	100,00

Guano vom Cap Vert ist nach folgender Durchschnittsanalyse von A. Andouard[5]) ziemlich geringwerthig:

Feuchtigkeit	15,21
Organischer Stickstoff	0,28
Ammon. Stickstoff	0,04
Organische Substanz	10,63
Phosphorsäure	11,37
Kalk, Magnesia Eisenoxyd	20,49
In Wasser lösliche Salze	0,92
Kieselsäure und Silicate	41,06
	100,00

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 501.
2) Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1883.
3) Compt. rend. 99 S. 839.
4) Annal des Min. 1884 S. 141.
5) Biedermann's Centralbl. 13 S. 210.

Sydney-Island liegt unter dem 5. Grade südlicher Breite und 206. Grade östlicher Länge und gehört der Phönixgruppe an, zu der auch die bekannten Guano-Inseln: Baker-Island, Howland, Enderbury-Island u. s. w. gerechnet werden. Von dort nach Hamburg eingeführter Guano hat nach H. Gilbert[1]) folgende Zusammensetzung:

Wasser	7,38 Proc.
Kohlensäure	2,64
Schwefelsäure	1,63
Phosphorsäure	34,41
Kalk	42,96
Magnesia	2,03
Natron	0,76
Chlor	0,87
Fluor	0,40
Organische Stoffe mit 0,28 Proc. Stickstoff	7,29

Wedding[2]) macht Bemerkungen über den Phosphor im Haushalte der Natur und des Menschen.

Wenn man nach P. Hautefeuille[3]) in einer Glasröhre Phosphor in einem Strome trockener Luft verbrennt, so setzt sich an den kalten Stellen des Rohres das schon bekannte krystallisirte Phosphorsäureanhydrid ab, während sich an den heisseren Stellen ein pulveriges amorphes Anhydrid und an den rothglühenden Stellen ein glasiges Anhydrid absetzt. Das krystallisirte Anhydrid geht beim Erwärmen auf 440° durch Polymerisation in die weniger flüchtige amorphe Abart über und bei beginnender Rothglut bildet sich das glasartige Anhydrid. Noch höher erhitzt, verwandelt sich dieses unter Sublimation wieder in das krystallisirte Anhydrid; letzteres gibt mit Wasser sofort klare Lösung, die amorphen Anhydride lösen sich dagegen langsam.

P. Wagner[4]) berichtet über Versuche zur Lösung der Frage, ob fein gepulvertes Superphosphat unter allen Umständen besser wirke als grobkörniges. Verfasser kommt zu dem Resultate, dass der Grad der Vertheilung eines Nährstoffes im Boden von sehr grosser Bedeutung für die Düngerwirkung ist; die fast allgemein herrschende Ansicht jedoch, dass mit dem Vertheilungsgrade die Wirksamkeit stets zunehme, beruht auf einem Irrthume. Die Maximalwirkung eines Nährstoffes wird vielmehr durch einen bestimmten, je nach den besonderen Verhältnissen bald höheren, bald geringeren Vertheilungsgrad bedingt und jede Abweichung von diesem Vertheilungsgrade hat eine Abnahme der Wirkung zur Folge. Es ist anzunehmen, dass mit steigendem Kalkgehalte des Bodens die Nothwendigkeit wächst, durch möglichst weitgehende Pulverung des Superphosphates und Mengung desselben mit der Krume den Vertheilungsgrad der Phosphorsäure zu erhöhen, während

---

1) Chemikerzeit. 1884 S. 1636.
2) Sitzungsber. des Vereins f. Gewerbfl. 1884 S. 179.
3) Compt. rend. 99 S. 33.
4) Deutsche landw. Presse v. 1. Dec. 1883.

dagegen bei einem gewissen Grade der Kalkarmuth im Boden ein gröberes Korn vor dem feineren den Vorzug verdient.

E. L. de Bouquet in Marseille (D. R. P. Nr. 25151) will zur Fällung von sauren Phosphatlösungen Calciumsulfhydrat verwenden. Zu diesem Zwecke werden die Phosphate in Salzsäure von 10 bis 12° B. gelöst und die durch Absetzen geklärten phosphorsauren Lösungen in einem mit Rührwerk versehenen Holzbottiche gesammelt. Lässt man nun in diese Lösung die Calciumsulfhydratlösung einfliessen, so fällt Bicalciumphosphat und Schwefelwasserstoff wird frei, welcher entsprechend nutzbar gemacht werden kann. Das in Lösung befindliche Phosphat enthält nur eine geringe Menge Eisen und der Niederschlag wird erst dann schwarz, wenn fast sämmtliche Phosphorsäure gefällt ist. Sollte hierbei Schwefeleisen gefällt werden, so oxydirt sich dasselbe leicht an der Luft. Zur Darstellung von tribasischem Phosphat setzt man Sulfhydratlösung bis zur freien alkalischen Reaction zu. Das Calciumsulfhydrat kann man in verschiedener Art gewinnen, z. B. aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren durch Behandeln derselben in einem geschlossenen Gefässe mit kochendem Wasser (Engl. P. 1883 Nr. 969).

Zur Darstellung eines an Ammoniak und Phosphorsäure reichen Düngemittels versetzt L. Mond in Northwich (D. R. P. Nr. 27076) Knochenmehl, gemahlene Phosphorite oder andere schwer lösliche Kalkphosphate mit saurem schwefelsaurem Ammoniak in solchen Mengen, dass die freie Säure des sauren schwefelsauren Ammoniaks zur Ueberführung der Kalkphosphate in löslichen phosphorsauren Kalk ausreicht. Es ist genügend, die fein gepulverten Materialien innig mit einander zu mischen; doch ist es vorzuziehen, dieselben mit wenig Wasser vermengt zu vermahlen und das erhaltene Produkt geeignet zu zerkleinern.

Nach Th. B. Stillmann, Hoboken (Amer. P. 305249) werden die zerkleinerten Rohphosphate mit Kalkstein oder Dolomit geröstet, mit verdünnten Säuren ausgezogen und die Lösung zur Trockne verdampft.

Um nach E. Dreyfus in Paris (D. R. P. Nr. 29560) das Zurückgehen der Phosphorsäure in den mit Schwefelsäure aufgeschlossenen, eisenhaltigen natürlichen Phosphaten zu verhindern, werden denselben vor oder nach der Behandlung mit Schwefelsäure ihrem Eisengehalt entsprechende Mengen Chlornatrium zugesetzt.

Nach Th. E. Scheele in Emmerich (D. R. P. Nr. 29565) werden, um eine möglichst innige Vermischung von phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Substanzen zur Erzeugung künstlichen Düngers zu erreichen, die betreffenden Bestandtheile, wasserhaltiger zweibasischer phosphorsaurer Kalk oder befeuchtete natürliche Phosphate mit Ammoniaksalzen, Nitraten, blut-, leim- oder eiweisshaltigen Stoffen vermischt und unter Umrühren bis zum Eintritt eines dünnflüssigen Zustandes erhitzt. Hierauf wird die Masse durch weiteres Erhitzen zur

Trockene gebracht. Um ein Zurückgeben der Phosphorsäure zu verhindern, wird dem Gemisch vor oder während des Trocknens so viel Säure zugesetzt, dass keine alkalische Reaction eintritt.

F. Barbe in Paris (Oesterr. P. v. 30. Jan. 1884) behandelt zur Herstellung eines angeblich neuen, nicht zerfliessenden in Wasser löslichen Kalkphosphates natürliches Phosphat $Ca_3(PO_4)_2$ bez. $3CaO,PO_5$ mit einer zur Entfernung der dasselbe unlöslich machenden Menge von Kalk genügenden Menge Schwefelsäure und wäscht das Produkt aus. Hierdurch erhält man eine Flüssigkeit, welche abgedampft werden muss, bis sich eine Masse bildet. Oder es wird die durch Zersetzen von Kalkphosphat mit Schwefelsäure erhaltene Phosphorsäure zum Syrup eingedampft und mit so viel Kalk versetzt, als zur Erzeugung des neuen Phosphates nöthig ist, welches zwischen sauren phosphorsauren Kalk $CaH_4(PO_4)_2$ bez. $CaO,PO_5,2HO$ und den zweibasischen phosphorsauren Kalk $CaHPO_4$ bez. $2CaO,PO_5,HO$ zu stellen ist.

Nach W. Knop[1]) ist das sogen. Zurückgehen des Superphosphates nur in besonderen Fällen darauf zurückzuführen, dass zum Aufschliessen Eisenoxyd und Thonerde haltiger Phosphate zu wenig Schwefelsäure angewendet ist. Die Beobachtung Märcker's (vergl. J. 1883. 386), dass in Blechdosen aufbewahrte Superphosphatproben zurückgehen, ist wohl weniger durch Einwirkung der Säure auf das Blech als durch Verdunstung von Feuchtigkeit aus den undichten Dosen zu erklären. Knop hat nun beobachtet, dass die Verbindung $CaH_4(PO_4)_2$, das sogen. Superphosphat, das Bestreben hat, in concentrirten Massen zweibasisches Salz $Ca_2H_2(PO_4)_2H_2O$ auszuscheiden. Bei 170° geht es in $CaHPO_4$ und beim Glühen in $Ca_2P_2O_7$ über. Die Wasser haltigen Niederschläge lösen sich nicht merklich beim Kochen mit Wasser, auch dann nicht, wenn man Essigsäure hinzufügt, ebenso wenig nach Zusatz von citronensaurem Ammoniak, aber vollständig auf Zusatz von Salzsäure. Das geglühte Salz löst sich auch hierin nur träge und häufig mit Hinterlassung eines fast unlöslichen geringen Rückstandes. Bei der Anwendung des geglühten Salzes zu den Kalkbestimmungen musste dasselbe in concentrirter Salzsäure gelöst werden. Unter gewissen Umständen lässt sich also jedenfalls das Zurückgehen des Superphosphates aus dieser Eigenschaft erklären, denn wenn bei der Bildung des zweibasischen Salzes $CaHPO_4$ auch das übrige Superphosphat verhältnissmässig noch reicher an Phosphorsäure werden muss, so wird der Gesammtgehalt an wasserlöslicher Säure doch in dem Maasse absolut geringer werden, als dieses zweibasische Salz sich bildet und den unlöslichen Rückstand von Gyps u. dgl. vermehrt. — Bekanntlich entsteht, wenn man den Kalk in Phosphaten auf die Weise bestimmt, dass man dieselben zuerst in Salzsäure löst, dann mit Ammoniak fällt und nun wieder durch Zusatz von Essigsäure löst, um den Kalk aus solcher Lösung durch oxalsaures Ammoniak

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 30 S. 287.

zu fällen, leicht ein unlösliches Phosphat, wenn man die essigsaure Lösung kocht. Man hat diese Erscheinung wohl meistens aus einem Krystallinischwerden des dreibasisch-phosphorsauren Kalkes abgeleitet. Es ist aber wohl unzweifelhaft, dass auch diese Ausscheidung auf der Bildung dieses zweibasisch-phosphorsauren Kalkes beruht, indem die Essigsäure bei Siedehitze ein Drittel des Kalkes bindet.

Versteht man nach A. Stutzer[1]) unter bodenlöslicher Phosphorsäure alle diejenigen Formen von an Kalk, Eisen, Thonerde u. dgl. gebundener Phosphorsäure, welche in Folge ihrer physikalischen oder chemischen Beschaffenheit fähig sind, der Pflanzenwurzel als Nährstoff zu dienen, so ist das citronensaure Ammoniak ein ganz unbrauchbares Mittel zur Bestimmung dieser bodenlöslichen Phosphorsäure. Kein Agrikulturchemiker, Landwirth oder Düngerfabrikant zweifelt daran, dass die im gedämpften Knochenmehl oder im Peruguano enthaltene Phosphorsäure einen hohen Werth besitzt, oder dass sehr fein gemahlener Phosphorit oder roher Mejillonesguano in grossen Mengen angewendet, eine gewisse Wirkung hervorbringen kann. Das gedämpfte Knochenmehl, der Peruguano und auch selbst fein gemahlener Mejillonesguano und Phosphorit enthält einen Theil seiner Phosphorsäure in einem bodenlöslichen Zustande. — Das citronensaure Ammoniak löst von derartigen Handelsdüngern und Rohphosphaten nur ganz unbedeutende Mengen und müssen wir in Zukunft bei der Analyse der bodenlöslichen Phosphorsäure andere Lösungsmittel anwenden, als bei Bestimmung der „zurückgegangenen“ Phosphorsäure. Bei Bestimmung der bodenlöslichen Phosphorsäure handelt es sich nicht um die Analyse einer chemisch genau definirbaren Verbindung und ist es daher erforderlich, dass die analytische Methode zur Ermittelung der bodenlöslichen Phosphorsäure durch eine Uebereinkunft der die Analysen ausführenden Chemiker festgestellt wird. Als Lösungsmittel ist aus den erwähnten Gründen das citronensaure Ammoniak unbrauchbar und ist anzustreben ein Lösungsmittel zu finden, welches uns bei Untersuchung verschiedener Phosphatdünger in entsprechenden Verhältnisszahlen annähernd angibt, wie viel Phosphorsäure innerhalb einer kurzen Zeitdauer nach der Düngung durch die Pflanzenwurzeln von diesem oder jenem Phosphatdünger assimilirt werden kann. Auch das Wasser ist nach der bisher üblichen Bestimmungsmethode der von den Pflanzenwurzeln leicht aufnehmbaren Phosphorsäureverbindungen ein „conventionelles“ Lösungsmittel; erkennen wir, dass gewisse im Wasser nicht lösliche Phosphorsäureverbindungen einen ebenso hohen Düngerwerth haben wie die löslichen, so würde es ein Unrecht sein, an dem bisherigen Lösungsmittel, dem Wasser, festzuhalten sobald wir in der Lage sind ein den thatsächlichen Verhältnissen besser entsprechendes an dessen Stelle zu setzen. — Aehnlich wie Tollens (J. 1882. 398) empfiehlt nun Stutzer die Untersuchung in folgender Weise auszuführen: 5 Grm. des durch ein 1-Millim.-Sieb getrie-

1) Chem. Industrie 1884 S. 37.

benen Düngers werden in einen Literkolben gebracht, mit 0,5 Liter 1procentiger Citronensäurelösung 1 Stunde ohne zu erwärmen unter bisweiligem Umschütteln stehen gelassen. Feuchte Dünger werden selbstverständlich angerieben. Dann wird mit Wasser bis zur Litermarke aufgefüllt, filtrirt und in 50 bez. 100 Kubikcentim. der Gehalt der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt. Eine Zerstörung der Citronensäure ist nicht nöthig. Bei Präcipitat aus Eisenschlacke hergestellt, muss die Kieselsäure abgeschieden werden, indem man 200 Kubikcentim. der citronensauren Lösung unter Zusatz von chlorsaurem Kali und Salzsäure zur Trockne verdunstet, auf 110° erwärmt, den Rückstand mit etwas Salpetersäure aufnimmt, auf 200 Kubikcentim. verdünnt, filtrirt und nun die Phosphorsäure in 50 Kubikcentim. bestimmt. Nach seinen Versuchen haben sich diejenigen Phosphatdünger, deren Phosphorsäure ziemlich leicht in 1 Proc. Citronensäure löslich ist, längst als vortreffliche Düngemittel bewährt, trotzdem ihre Phosphorsäure in Wasser nur wenig oder gar nicht gelöst werden kann (vergl. J. 1883. 383).

Nach C. Mohr[1]) werden 5 Grm. Superphosphat in einem Mörser mit heissem Wasser behandelt und in ein Messkölbchen von 200 oder 250 Kubikcentim. Inhalt filtrirt. Nach dreimaligem Aufgiessen von heissem Wasser wird der unlösliche Theil vom Filter und Mörser in ein Kölbchen vereinigt und mit 25 Kubikcentim. einer alkalischen Lösung von Ammoniumcitrat eine Stunde lang bei 60 bis 70° digerirt; ist die alkalische Lösung von citronensaurem Ammon concentrirt, so braucht man jedenfalls weniger davon, als wenn die Flüssigkeit die von Petermann angegebene Stärke von 1,09 spec. Gew. besitzt. Nach einstündiger Digestion wird die alkalische Lösung zu der ersteren zufiltrirt, ausgewaschen und nach dem Erkalten bis an die Marke aufgefüllt. Falls die Flüssigkeit nicht sauer sein sollte, so wird sie vorher leicht mit Salpetersäure angesäuert. 10 oder 20 Kubikcentim. dieser Lösung werden mit einem gleichen Volum rauchender Salpetersäure versetzt, reichlich Molybdänlösung zugegeben und eine Stunde lang im Sandbade bei 85° behandelt. Nach dem Erkalten wird filtrirt, da die stark saure Flüssigkeit in der Wärme jedes Filtrirpapier zerreisst. Der gelbe Rückstand wird in Ammon gelöst, nochmals filtrirt und mit Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag wird entweder gewogen oder mit Uran titrirt. Die Ausfällung mit Molybdän ist eine vollständige; nur bemerkt man bei grossem Ueberschuss von Molybdänsalz, dass letzteres auch mit ausfällt. Der Niederschlag haftet dann häufig fest an den Wandungen des Glases; bei einem wiederholten Versuche braucht man nur etwas weniger Molybdän zu nehmen um den rein gelben Niederschlag zu erhalten.

Nach E. Aubin[2]) erhält man bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten nur dann vergleichbare Resultate,

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 487.
2) Compt. rend. 98 S. 1591.

wenn man mit bestimmten Flüssigkeitsmengen von annähernd gleichem Gehalte arbeitet.

Zur Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten werden nach Th. S. Gladding[1]) 2 Grm. desselben mit 50 Kubikcentim. Salpetersäure übergossen (bei schwer löslichen Eisen- und Aluminiumphosphaten ist etwas Salzsäure hinzuzufügen) und während 15 Minuten gekocht, dann wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtrirt. 50 Kubikcentim. des Filtrates werden in einem Becherglase mit 25 Kubikcentim. concentrirter Ammoniaklösung versetzt und dann mit Salpetersäure angesäuert, heiss mit Molybdänlösung versetzt und 1 Stunde bei 65° stehen lassen, dann filtrirt, mit Ammoniumnitratlösung ausgewaschen und auf dem Filter mit heissem Ammoniak gelöst. In die Lösung lässt man unter beständigem Umrühren aus einer Bürette Magnesiummischung tropfenweise zufliessen, dann einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Ammoniak, trocknet, glüht und wägt. Zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure werden 2 Grm. der Probe in einer Schale zerdrückt und mit 25 Kubikcentim. kalten Wassers behandelt, worauf man die klare Flüssigkeit durch ein Filter in eine 250-Kubikcentim.-Flasche bringt. Der Rückstand wird in gleicher Weise noch 5 oder 6 Mal mit 25 Kubikcentim. Wasser für einige Minuten behandelt, worauf man ihn auf das Filter bringt und wäscht, bis die Flasche bis zur Marke gefüllt ist. In 50 Kubikcentim. der gemischten Flüssigkeit wird die Phosphorsäure wie oben bestimmt. Der Rückstand auf dem Filter wird mit 100 Kubikcentim. Citratlösung in eine 200-Kubikcentim.-Flasche gespült, darauf die Flasche verkorkt und in einem Wasserbade unter häufigem Umschütteln bei 65° 30 Minuten hindurch behandelt. Die warme Lösung wird schnell filtrirt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Filter und Inhalt bringt man in die 200-Kubikcentim.-Flasche zurück, gibt 15 Kubikcentim. Salpetersäure hinzu, kocht 15 Minuten und bestimmt die Phosphorsäure wie oben.

Nach F. J. Lloyd[2]) werden die unlöslichen Phosphate in der Weise bestimmt, dass man die Probe mit Wasser auswäscht, den Rückstand in Salzsäure löst, mit Ammoniak fällt, glüht und wägt. Bei Knochenphosphaten ist dieser Rückstand weiss, bei anderen roth. Dieser von 100 Analysen gesammelte rothe Rückstand enthielt 60,01 Proc. phosphorsaures Calcium, 17,63 Proc. phosphorsaures Eisen und 22,46 Proc. Eisenoxyd, bestand also keineswegs, wie meist angenommen wird, aus Tricalciumphosphat.

G. L. Spencer[3]) glüht die zu untersuchenden Phosphate, kocht mit Salpetersäure, füllt das Filtrat zu einem bestimmten Volum auf, versetzt einen 0,1 bis 0,5 Grm. Phosphorsäure enthaltenden Antheil mit Silbercarbonat im Ueberschuss, wäscht den Niederschlag aus, löst in

1) Americ. chem. Journ. 6 S. 1.
2) Chemic. News 48 S. 164; 49 S. 229.
3) Bullet. de l'Assoc. des chim. 1884 S. 31.

Salpetersäure, fällt das Silber mit Chlornatrium und bestimmt nun die Phosphorsäure mit Uran. .

J. König[1]) erinnert daran, dass das im Handel vorkommende molybdänsaure Ammonium häufig unrein ist und dass dadurch fehlerhafte Phosphorsäurebestimmungen entstehen können. Statt des essigsauren Urans wird neuerdings durchweg das salpetersaure Uran verwendet, weil es reiner sein dürfte und sich leichter in Wasser löst. Es hat aber den Uebelstand, dass, wenn man diese Lösung mit Ammoniak ammoniakalisch und dann wieder essigsauer macht, der durch Ammoniak entstandene Niederschlag sich sehr schwer und nie wieder vollständig löst und beim Aufbewahren leichter Uran ausscheidet, als wenn man essigsaures Uran anwendet. Letzteres dagegen fällt selbst bei einer und derselben Fabrik sehr verschieden aus und hinterlässt nicht selten einen starken, in Wasser unlöslichen Rückstand u. s. w. In einer von 4 Proben essigsaurem Uran aus 4 verschiedenen Fabriken fanden sich sogar 2,64 Proc. Schwefelsäure.

Die Preise für Phosphorsäure haltige Düngemittel sind sehr gedrückt[2]).

Sprengstoffe.

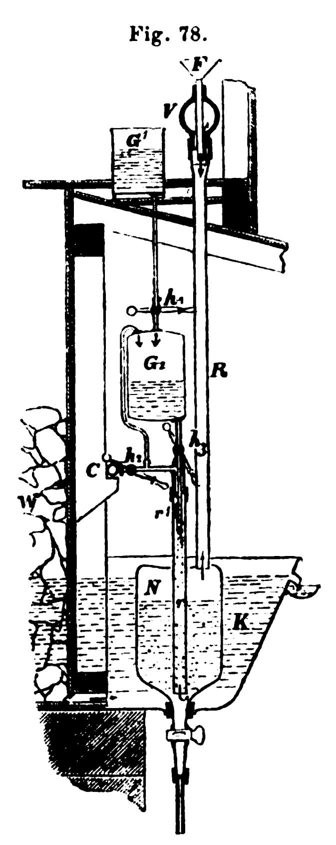
Zur Herstellung von Nitroglycerin lässt C. D. A. Schröder in Dresden (*D. R. P. Nr. 29130) aus einem Blechgefässe G_1 (Fig. 78 S. 372) Glycerin in durch Hahn h_1 geregelter Menge in das Gefäss G_2 fliessen. Die Entleerung desselben geschieht dadurch, dass nach Abschluss des Hahnes h_1 und theilweisem Oeffnen des in die Rohrleitung C eingeschalteten Hahnes h_2 gepresste kalte Luft auf die Oberfläche der Glycerinfüllung einwirkt und dieselbe durch den entsprechend weit geöffneten Hahn h_3 und das Rohrstück r_1 zum Abfliessen in das Glasrohr r bringt. Die durch den Hahn h_2 gleichzeitig in das Rohr r eindringende gepresste kalte Luft treibt den Glycerinstrahl fein zertheilt von unten durch die Höhe der Nitrirsäure und ermöglicht eine innige und vollständige Vermischung beider Stoffe. Die Zufuhr der Salpeter- und Schwefelsäure in das Nitrirgefäss N erfolgt durch das Rohr R und den Trichter F. Dieses Rohr R hat zugleich die Bestimmung, alle bei den Mischungsvorgängen sich entwickelnden und freiwerdenden Säuredämpfe, sowie die überschüssig zugeführte Luft in die Thonrohrleitung v überzuführen, von wo aus dieselben abgesaugt und in einen Condensationsthurm geleitet werden. Um die Abkühlung der sich bei den Mischungsprocessen erhitzenden Säuren zu bewerkstelligen, befindet sich das Nitrirgefäss N in einem Kühlschiff K, welchem aus einem Behälter W kaltes Wasser zufliesst.

Erhitzt man nach W. Pötsch in Bommern, Westfalen, (D. R. P. Nr. 29664) die aus Schwefelsäure, Salpetersäure und noch nicht unter-

1) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 162.
2) Vgl. Chem. Industrie 1884 S. 32 und 64.

suchten organischen Nitrokörpern bestehende Abfallsäure auf 105°, so zerfallen diese Nitroverbindungen, indem sie sich auf Kosten der vorhandenen Salpetersäure bis zur Kohlensäure oxydiren. Dabei wird so viel Wärme entwickelt, dass der Rest der nicht zersetzten Salpetersäure nebst den entstandenen niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs flüchtig wird und reine Schwefelsäure verbleibt. Pötsch verwendet hierzu ein allseitig geschlossenes 3 bis 4 Meter hohes, 40 Centim. weites Gefäss aus Stein, Blei o. dgl., welches etwa 50 Centim. über dem Boden einen Siebboden hat. Der obere Raum ist mit Thonscherben oder Kieselsteinen ausgefüllt. Durch ein dicht über dem Siebboden in den mit Thonscherben gefülltem Raum eingelassenes Bleirohr wird dieser durch eingeführte erhitzte atmosphärische Luft erwärmt. Lässt man nun in das erwärmte Gefäss durch einen in dem Deckel befindlichen Trichter die Abfallsäure in dünnem Strahle eintreten, so verbreitet sich dieselbe in dünnen Schichten über die heissen Steine und wird hier zersetzt. Die verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffes steigen mit der eingeführten atmosphärischen Luft durch ein 10 Centim. weites Thonrohr und eine Kühlschlange in Woulff'sche Flaschen, wo sie durch die eingeführte Luft bis zur Salpetersäure oxydirt werden. Die denitrirte Schwefelsäure fliesst durch den Siebboden in den unteren leeren Raum des Gefässes und von hier durch ein Bleirohr in einen Vorrathsbehälter.

Fig. 78.



Ch. E. Munroe[1]) beobachtete, dass in paraffinirtes Papier gewickelte Sprenggelatine beim Aufbewahren in einem trocknen Raume nach etwa einem Jahre Salpetrigsäure entwickelte und beim Einlegen in Wasser zerfiel, während der Kampfergeruch verschwand. Die erhaltene Lösung reagirte stark sauer, enthielt Salpetrigsäure, aber keine Salpetersäure, dagegen viel Oxalsäure. Nitroglycerin und Nitrocellulose waren völlig zersetzt.

H. Münch[2]) bespricht die bekannten Methoden zur Unter-

1) Journ. Amer. chem. soc. 1884 S. 13.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 9.

suchung von Nitroglycerin (vgl. J. 1883. 401 u. 413), — F. H. Snyder[1]) Versuche mit Dynamitkanonen.

J. Gemperlé in Wien (D. R. P. Nr. 23 933) hat folgendes (in Oesterreich-Ungarn „Amidogène" benanntes) Pulver angegeben: 73 Th. Kalisalpeter, 8 Th. gemahlene Holzkohle, 8 Th. gemahlene Kleie, 10 Th. Schwefel, 1 Th. Magnesiumsulfat. Salpeter und Magnesia werden mit $^1/_3$ ihres Gewichtes kochendem Wasser in einem mit Dampf oder überhitzter Luft auf 140° geheizten Kessel unter Umrühren erhitzt. Nach erfolgter Lösung werden die übrigen vorher gemischten Theile zugesetzt, 2 Stunden lang bei 140° gekocht, sodann 5 Stunden lang bei 50° getrocknet und bei 5000 Atm. Druck zu Patronen gepresst. — Die Erzeugungsweise ist dieselbe, welche in den letzten Jahren für Sprengstoffe mehrfach mit Erfolg aufgenommen wurde; der angegebene Druck beim Pressen ist nur sehr oberflächlich angenommen, der zehnte Theil ist stets genügend. Der Patentinhaber bemerkt, das Pressen sei gefahrlos und auch das Ausbohren versagter Schüsse könne ohne Gefahr erfolgen. — Gegen derlei Anpreisungen wird Verwahrung eingelegt[2]). Es gibt kein vollkommen gefahrloses Pulver, und obzwar Pulver mit elastischen voluminösen Cellulose-Bestandtheilen stärkere mechanische Einwirkungen vertragen als Schiesspulver, so ist es doch schon wiederholt geschehen, dass Explosionen oder mindestens starke Verbrennungen die Folge des durch vielfaches Gelingen hervorgerufenen Leichtsinnes waren (vgl. J. 1883. 389).

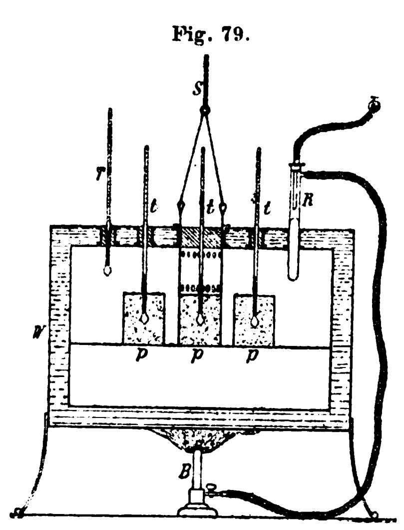
Nach Ph. Hess[3]) hat in Pergamentpapier befindliches Dynamit die Eigenthümlichkeit das Nitroglycerin auszuschwitzen, wenn es nach dem Gefrieren aufgethaut wird. Eine Patrone Kieselguhr-Dynamit von 71,63 Th. ursprünglichem Nitroglycerin-Gehalte enthielt nach 3maligem Gefrieren und Aufthauen an der Oberfläche nur 67,52 Th., der ganzen (wieder sorgfältig abgemischten) Masse nach 71,42 Th. und, nachdem sie in eine Paraffinpapierhülle neuerlich umlaborirt wurde, nach abermals 3maligem Gefrieren und Aufthauen an der Oberfläche 70,99 Th. Nitroglycerin. Bei ersterem Versuche war die Patrone in Kieselguhr gebettet; die auffallende Verminderung des Nitroglycerin-Gehaltes an der Oberfläche ist daher durch Aufsaugen des ausgeschwitzten Sprengöles hauptsächlich bewirkt. Die absolute Verminderung an der Oberfläche ist der Volumenverminderung des Nitroglycerins beim Gefrieren zuzuschreiben, welche wohl ein theilweises Auftreten desselben aus den capillaren Röhrchen der Kieselguhr und somit ein Zusammenziehen gegen den Kern der Patrone zur Folge hat[4]).

---

1) Scient. Americ. 50 S. 295; Dingl. polyt. Journ. 254 S. *248.
2) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 119.
3) Mittheil. über Gegenst. d. Artillerie- u. Geniewesens 1883 S. 85.
4) Vgl. den Bericht von F. Hess von der Hygiene-Ausstellung in Berlin 1883 über Hygiene und Rettungswesen mit Bezug auf die Explosivstoffindustrie (Wien 1884). Derselbe kann allen Fachleuten bestens empfohlen werden. F.

Ein neuer Apparat von Hess zur Beobachtung der chemischen Stabilität von Explosivstoffen ist in Fig. 79 abgebildet. In einem doppelten Wärmekasten *W*, dessen Wände mit Wasser ausgefüllt sind, werden die Proben *p* der Explosivstoffe in schlecht leitende Gefässe eingelegt; in denselben sitzen durch den Kasten hindurchgehende Thermometer *t*. Die Temperatur des Heizraumes, welche durch den Brenner *B* auf entsprechender Höhe erhalten wird, kann an dem Thermometer *T* abgelesen werden; der Thermoregulator *R* dient dabei zur Erhaltung einer Innentemperatur von 70°. Die durch regelmässige Beobachtung etwa gefundene Ueberschreitung der Temperatur von *T* in den Explosivstoffen ist die Folge einer Zersetzung, deren Fortgang somit zu verfolgen ist. Proben von 100 Grm. werden genügenden Aufschluss geben. Um die Beobachtung ohne Gefahr anstellen zu können, kann sie aus der Entfernung mittels Fernrohres erfolgen. Die Proben können, wie bei dem mittleren Gefässe *p* angedeutet ist, in einer durchlochten, mit Deckel verschlossenen und durch Flansche eingehängten Kapsel sich befinden, welche mit einer über Rollen geführten Schnur *S* sich ausheben und in kaltes Wasser setzen lässt.

Fig. 79.



Englische sogen. Bickford'sche Zündschnüre sind nach Hess' Versuchen schon durch sorgfältiges Einreiben mit Unschlitt, sicher aber durch mehrmaliges Durchziehen durch eine auf 160° erwärmte Tauche von 6 Th. Wachs, 1 Th. Asphalt, 1 Th. Harz wasserdicht zu machen, wenn die Schnur von einem auch im Trockenen ohne Funkensprühen verbrennenden Ringe herstammt. Ist dies nicht der Fall, so ist Wasserdichtheit niemals herzustellen, weil der Funke die Hülle durchbricht und Wasser eindringt; jeder Zündschnurring ist daher vor dem Dichten auf ruhiges Brennen an einem Probestücke zu prüfen.

Um die Verbindung der elektrischen Zündhütchen mit den Leitungsdrähten nicht unmittelbar oberhalb des aus Schwefel und Glaspulver hergestellten Zünderkopfes machen zu müssen, hat Hess mit Kautschuk und gummirten Bändern isolirte Kabel von Felten u. Guilleaume in Carlswerk bei Mülheim a. Rh. an Stelle der bisher verwendeten blanken Messingdrähte verwendet. Dieselben haben sich sowohl mit der Schwefelmasse, wie mit einer Gussmasse aus 3 Th. Asphalt, 1 Th. Wachs, 1 Th. Paraffin und 3 Th. Cement als vollkommen wasserdicht bewährt.

Versuche mit Gewehr und Revolverpatronen ergaben, dass alle Metallpatronen mit fest eingesetztem Geschosse durch freie Detonation bis zu 1 Centim. tiefe Eindrücke in Holz erzeugen, dass also deren Beförderung wohl noch mit Personenzügen der Eisenbahnen, aber nicht mit gewöhnlichen Postfuhrwerken zu gestatten wäre.

Bei Versuchen, welche H. Sébert und Hugoniot[1]) mit dem Sébert'schen Velocimeter anstellten, wurde die auch in der civilen Sprengtechnik beobachtete Erscheinung völlig sichergestellt, dass die Geschwindigkeit der Verbrennung einer Ladung proportional dem ihr entgegenstehenden Drucke wächst.

Das bei den Attentaten auf das Regierungsgebäude und die Kanzleien der Times in London am 15. März 1883 verwendete Dynamit hatte nach Untersuchungen Dupré's (Bericht des obersten Explosiv-Inspektors Majendie vom 27. April 1883) folgende Zusammensetzung: 29,8 Th. Nitroglycerin, 63,8 Th. Sägespäne, theilweise schwach verkohlt, 6,4 Th. Feuchtigkeit. Die Sägespäne waren mässig grob und dunkelbraun von Farbe, das Dynamit auf Schlag wenig explosiv, sein specifisches Gewicht nur 0,33. In einem Bleicylinder zur Detonation gebracht, war der dadurch erzeugte Hohlraum gegenüber dem von Nobel'schen Dynamit Nr. 1 wie 17 : 45 [2]).

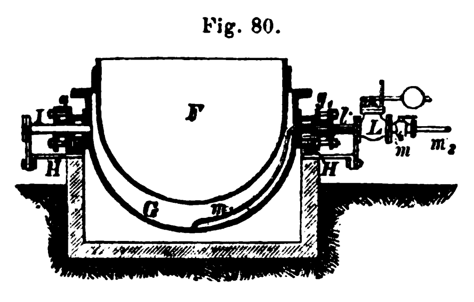
Eine sehr lehrreiche Explosion von fünf Kollermühlen fand am 15. Juni 1883 in der Fabrik von W. H. Wakefield u. Comp. in Bassinghyll, England, durch Blitzschlag statt (Bericht des Explosiv-Inspektors Cundill vom 30. Juni 1883). In dieser Fabrik gilt die Regel, dass die Arbeiter alle Maschinen abstellen und sich zu entfernen haben, wenn bei einem Gewitter zwischen Blitz und Donner weniger als Sekunden verstreichen. An diesem Tage kam jedoch das Gewitter so plötzlich, dass das Zeichen noch nicht gegeben war, und alsbald erfolgten 3 Blitzschläge, welche die Explosion herbeiführten [3]). — Ueber eine Dynamitexplosion berichtet O. Guttmann[4]).

Zur Herstellung von Schwarzpulver werden nach J. Pichler und A. Fels in Wr. Neustadt (*D. R. P. Nr. 25 833) in einer mit Kugeln theilweise gefüllten sich drehenden Trommel die Bestandtheile unter Zuleitung von Dampf oder Wasser, welche durch eine Brause in das Innere der Trommel durch den einen Zapfen derselben geleitet werden, gemischt. Die breiartige Masse wird in dem Duplicator *F* (Fig. 80 S. 376) in einen teigartigen Zustand übergeführt, um schliesslich in einer Trockenpfanne vollständig getrocknet zu werden. Der Duplicator *F* ist ein von einem Dampfmantel *G* umgebener Kessel, welche Theile, fest mit einander verbunden, sich gemeinsam mit ihren Hohlzapfen g und g_1 in den Lagern *H* schwenken lassen, wobei durch den Hohlzapfen g das Dampfeinströmrohr *I* mündet, während durch den Zapfen g_1 ein

1) Mittheilungen 1883 S. 393.
2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 S. 157.
3) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 121.
4) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 114.

Rohr l geht, das mit dem Sicherheitsventil L verbunden ist und ein kleines Condensationswasserröhrchen m_1 vom Wechsel oder Ventil m aus bis zum tiefsten Punkt des Dampfmantels G reicht und die Abführung des Condensationswassers durch das Röhrchen m_2 besorgt. (Das Verfahren ist von O. Guttmann[1]) angegeben.) — Nach W. Reunert in Annen (D. R. P. Nr. 27 229) wird eine möglichst innige Mischung der Bestandtheile des Pulvers in einer Trommel mit hohler, im Innern der Trommel gelochten Achse, durch welche gespannter Dampf eingeführt wird, bewirkt[2]).

Fig. 80.



Zur pyrographischen Prüfung des Schiesspulvers verwendet Ch. E. Munroe[3]) blausaures Eisenpapier, wie es zum bekannten Vervielfältigungsverfahren benutzt wird; die bei der Verbrennung entstehenden Schwefelalkalien und Thiosulfate zerstören die blaue Farbe und bewirken gelbe und weisse Flecke. Ein Stück solchen Papieres, 15 bis 20 Centim. im Quadrate, wird angefeuchtet und auf eine Platte von Glas oder Kupfer gelegt. Ein abgestumpfter Bleikegel von 3 Kubikcentim. Inhalt wird an der Spitze mit dem Finger geschlossen, mit Pulver gefüllt und auf das Papier umgestürzt, wodurch ein kegelförmiges Häufchen entsteht, das durch einen glühenden Draht entzündet wird. Das Papier bleibt 30 Sekunden der Einwirkung des Rückstandes ausgesetzt und wird dann sofort mit fliessendem Wasser gewaschen. War das Pulver gut gemengt, so sind die Flecken klein und ganz gleichmässig über die Oberfläche vertheilt, so dass das Papier nur ein lichteres Blau mit einzelnen Flecken und wenigen Streifen zeigt. Bei schlecht gemengtem Pulver sind die Flecken gross, von unregelmässiger Gestalt und Vertheilung. Wird noch nicht vollständig gemengtes Pulver (Mühlen-Kuchen) so geprüft, so sind, je nach der grösseren oder geringeren Vollkommenheit der Mengung, die Verbrennung schneller oder langsamer, die Rückstandstheilchen klein und umhergeschleudert, oder gross und nahe beim Pulverherde. Das blausaure Eisenpapier bereitet Munroe durch getrenntes Auflösen in dunklen Flaschen von 35,44 Grm. ($1^1/_4$ Unzen) rothem Blutlaugensalze in 283,5 Kubikcentim. (10 Unzen) Wasser und von 71 Grm. ($2^1/_2$ Unzen) citronensaurem Eisenoxydammoniak in 170,1 Kubikcentim. (6 Unzen) Wasser, schüttet die zweite Lösung zur ersten, schüttelt gut durch und verwahrt das Ganze verschlossen und dem Lichte nicht ausgesetzt; in einer Dunkel-

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 154.
2) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 112.
3) Journ. Americ. Chem. Soc. 6 S. 7.

kammer wird das Papier mit einem reinen Schwamme sorgfältig bestrichen und getrocknet. Gefäss und Schwamm müssen unmittelbar vor und nach der Operation gut gereinigt werden. Für die Zwecke dieser Probe werden die trockenen Blätter durch 4 bis 5 Stunden starkem Sonnenlichte, sodann 5 Minuten lang fliessendem Wasser ausgesetzt und mit Filterpapier abgetrocknet, so dass sie nur feucht erscheinen.

Die elektrische Beleuchtung in Pulverfabriken bewährt sich [1]).

Nach M. v. Förster und W. F. Wolff in Walsrode (D. R. P. Nr. 26 014) taucht man, um gepresste Schiessbaumwolle u. dgl. mit einem schützenden Ueberzuge zu versehen, dieselbe kurze Zeit in Essigäther, Nitrobenzol u. dgl. [2]).

Zu gleichem Zwecke wird nach T. Schulhof in Wien (Engl. P. 1882. Nr. 4917) Schiessbaumwolle in einem Bad von Schwefelkohlenstoff, welches 20 Proc. fein gepulverten Salpeter enthält, gewaschen, dann nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgespült und dann in eine Mischung von 80 Th. Collodium und 20 Th. Schwefelkohlenstoff getaucht.

E. Divers und M. Kawakita [3]) besprechen die Constitution des Knallquecksilbers. Knallsilber erhielten sie nur durch energische Oxydation des Alkoholes mit einem Gemisch von Salpetersäure und Silbernitrat.

Th. Friederici [4]) untersuchte die bei der Fabrikation von Knallquecksilber abfallenden Destillationsprodukte. In den besser eingerichteten Knallquecksilber-Fabriken werden die Dämpfe, welche sich bei der Einwirkung des Alkohols auf Quecksilbernitratlösung aus den Retorten entwickeln, in einer Reihe von Condensationstöpfen verdichtet. Die hierbei gewonnene Flüssigkeit, welche wegen ihres Geruches und ihrer grossen Feuergefährlichkeit ein überaus lästiges Nebenprodukt bildet, lässt man entweder weglaufen, oder man verarbeitet sie durch Neutralisation mit Kalk und darauf folgende Destillation auf Spiritus, welcher dann wiederum bei der Darstellung von Knallquecksilber Anwendung findet. Gegen diese Verwerthung wird häufig der Einwand erhoben, dass die Flüssigkeit wegen der Anwesenheit von Aethylnitrat gefährlich, andererseits aber auch unvortheilhaft sei, da sie die Güte, d. h. die Brisanz des Knallquecksilbers nachtheilig beeinflusse. Um festzustellen, ob und in wie weit derartige Bedenken gerechtfertigt sind, wurden Versuche angestelllt, zu welchen das Material bei der nach Chandelon's Vorschrift ausgeführten fabrikmässigen Darstellung von Knallquecksilber als Abfall gewonnen war. — Die Condensationsflüssigkeit zeigt je nach ihrem Alter eine verschiedene Farbe; die älteren Proben erscheinen tief dunkelroth, die jüngeren hellgelb gefärbt. Auch der

1) Engineer 57 S. 160; Dingl. polyt. Journ. 252 S. 156.
2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 250 S. 456; 251 S. 371.
3) Chem. Soc. 1884 S. 13 und 27.
4) Chem. Zeit. 1884 S. 504.

Siedepunkt schwankt bei den einzelnen Proben. Solche jüngeren Datums fangen im Wasserbade schon bei 60° an zu sieden, während bei den älteren das Sieden erst bei 70° beginnt. Die im Destillirkolben verbleibende Flüssigkeit (etwa $^1/_3$ vom Ganzen) riecht noch schwach ätherisch und lässt auf Zusatz von Schwefelwasserstoff einen reichlichen Niederschlag von Schwefelquecksilber fallen. Das Destillat gibt beim Erwärmen mit ammonikalischer Silberlösung keine Schwärzung, obwohl der Geruch nach Aldehyd deutlich zu bemerken ist. Mit Wasser vermischt sich dasselbe in der Regel ohne Trübung. In einem Falle schied das Destillat auf Wasserzusatz ein farbloses Oel ab, welches der Hauptsache nach aus Aethylacetat bestand. Der Säuregehalt der Condensationsflüssigkeit erwies sich als sehr bedeutend; mehrere Titrirungen, welche unter Verwendung von Phenolphtaleïn bezw. Lackmus als Indicator mit Normalnatronlauge ausgeführt wurden, ergaben, dass von letzterer im Mittel 43,3 Kubikcentim. auf 25 Kubikcentim. Condensationsflüssigkeit erforderlich waren. Beim Eintragen von zu Staub gelöschtem Kalk in die Condensationsflüssigkeit erhitzt sich diese sehr stark und nimmt nach und nach eine tief rothe Farbe an. Anfänglich bleibt die Flüssigkeit klar, später scheiden sich darin mit dunkel gefärbten Quecksilberverbindungen (oder metallischem Quecksilber) reichliche Mengen von krystallisirten Kalksalzen ab. Nach dem Filtriren und Auspressen des Niederschlages erhält man eine ziemlich stark riechende, gelbroth bis dunkelroth gefärbte Lösung. 100 Kubikcentim. derselben ergab in Gramm:

Probe	Menge der Gesammt-salpetersäure (N_2O_5)	Menge der an Metalle gebundenen Salpetersäure	Menge der in Form von Aethylnitrat vorhandenen Salpetersäure	entspr. Aethylnitrat Grm.
über 1 Jahr alt	0,3030	0,0361	0,2669	0,4498
1 Jahr alt	0,2867	0,1725	0,1142	0,1924
$^1/_2$ Jahr alt	1,2744	1,2000	0,0744	0,1254
$^1/_2$ Jahr alt	1,9326	1,8298	0,1028	0,1732
einige Tage alt	0,7764	0,3518	0,4246	0,7155

Die neutralisirte Condensationsflüssigkeit enthält also durchschnittlich nicht über 0,5 Proc. Aethylnitrat, und dieser Gehalt erhält sich selbst bei längerer Lagerung der Flüssigkeit annähernd unverändert. Die Verarbeitung der Condensationsflüssigkeit bietet daher keine erhebliche Gefahr, jedenfalls keine grössere, als diejenige, mit welcher die Destillation von Alkohol oder ähnlichen Flüssigkeiten verbunden ist. Wird die neutralisirte Condensationsflüssigkeit, um den Eintritt einer sauern Reaction zu hindern, mit etwas Kalk versetzt und dann im Wasserbade der Destillation unterworfen, so steigt der Siedepunkt sofort auf 80° und erhöht sich dann ganz allmählich bis auf 87°. Etwas mehr als die Hälfte der Flüssigkeit destillirt über. Das Destillat ist farblos oder hellgelb gefärbt, reagirt etwas alkalisch, besitzt einen unangenehmen Geruch und enthält ein eigenthümliches Oel gelöst. Aus der so gewonnenen alkoholischen Flüssigkeit wurden eine grössere Anzahl Proben

von Knallquecksilber dargestellt und diese in Gemeinschaft mit einer in gewöhnlicher Weise bereiteten Probe einer vergleichenden Prüfung auf Brisanz (Bleiplattenprobe für Sprengkapseln) unterzogen. Sämmtliche Proben zeigten völlig normale Durchschlagskraft. — Wenngleich hierdurch bewiesen ist, dass der aus der Condensationsflüssigkeit durch Neutralisation mit Kalk und Destillation regenerirbare Alkohol trotz der in ihm noch enthaltenen Verunreinigungen doch ohne Weiteres zur Knallquecksilberbereitung benutzt werden kann, so dürfte es doch im Allgemeinen zweckmässig sein, den Alkohol vor seiner Verwendung noch weiter zu reinigen. Es lässt sich dies sehr leicht durch nochmalige langsame Destillation des Alkohols bewirken. Beim Arbeiten im Grossen würde ein Colonnenapparat von sehr guter Wirkung sein. Der in der Vorlage sich ansammelnde Alkohol ist völlig klar und farblos, von neutraler Reaction und nur schwachem Geruche. Während der Destillation trennt sich die in der Retorte befindliche Flüssigkeit in 2 Schichten, in eine untere wässrige und in eine obere ölartige, welche letztere sich nach dem Erkalten auf dem Scheidetrichter leicht abheben lässt. Das Oel siedet zwischen 178 und 188°; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_3H_{10}O_2$.

Nach F. W. Gilles in Köln (D. R. P. Nr. 27 969) wird zur Herstellung von Sprengstoffen Melasse mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure innig gemengt, die ganze Masse in ein grosses Gefäss mit Wasser gebracht und das abgeschiedene feste Nitroprodukt, sogenannte „Nitromelasse“, zuerst mit kaltem, dann mit warmen Wasser ausgewaschen. Oder die betreffende Melasse wird zunächst, mit Bleisuperoxyd und Schwefelkohlenstoff vermengt, längere Zeit bei einer zwischen 25 bis 70° liegenden Temperatur der Gährung überlassen; oder aber man behandelt die betreffende Melasse in einem geschlossenen Gefäss bei einem Druck von 0,14 bis 3 Atm. mit Sauerstoff. Die so vorbereitete Melasse wird wie oben beschrieben, nitrirt und liefert eine flüssige Nitromelasse, welche zwischen 220 bis 250° detonirt, direkt als Sprengmittel benutzt oder mit Aufsaugestoffen versetzt werden kann.

J. Polkinghorne in London (Engl. P. 1882. Nr. 6015) empfiehlt als Sprengstoff ein Gemisch aus 9 Th. Kaliumchlorat, 2 Th. Zucker, 1 Th. Mehl und 1 Th. Blutlaugensalz.

Zur Herstellung von Sprengpatronen wird nach S. R. Divine in Loch-Sheldrake (D. R. P. Nr. 28 969) eine Hülse aus Tuch oder anderem porösen Material mit chlorsaurem Kali gefüllt und offen in Theeröl getaucht, welches von dem chlorsauren Kali aufgesaugt wird. Nach stattgehabtem Verschluss bestreut man die noch feuchte Patrone mit Schwefelpulver, welches die Poren ausfüllt, worauf die Patrone getrocknet wird. — Nach dessen amerikanischen Patenten Nr. 289 755 bis 765 soll chlorsaures Kalium mit Nitrobenzol, Nitroglycerin, Steinkohlentheeröl, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff u. dergl. gemischt werden.

Nach R. Hannan und J. Mills in Glasgow (Engl. P. 1882. Nr. 5323) werden zur Herstellung von Sprengstoffen chlorsaures Kalium, Salpeter und Blutlaugensalz in Wasser gelöst, mit Kohlenpulver gemischt, das Gemenge wird dann mit geschmolzenem oder in Benzol gelöstem Paraffin versetzt.

Nach R. Punshon und R. Vizer in London (Engl. P. 1883. Nr. 2428) wird eine Glasröhre mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. in die mit Pikrinsäure gefüllte Patrone gebracht, welche explodirt, sobald das Glasrohr zertrümmert wird (auch D. R. P. Nr. 28 539).

A. Gacon in Paris (Oesterr. P. v. 23. Juni 1884) hat ein verbessertes Sprengpulver angegeben, von welchem 1 Kilogrm. nicht weniger als 12 bis 15 Kubikmeter Felsen sprengen, welches sich erst bei 480° entzünden und durch Stösse nicht explodiren soll, auch wenn es mit dem Hammer auf einem Ambose geschlagen wird u. s. w. Es wird durch Vermengen von 69 Th. Kali- oder Natronsalpeter mit 19 Th. Schwefelblüthe und nachherigem Zusatze von 12 Th. möglichst Kali oder Natron reicher Asche (?), die am besten durch Verbrennen abgestorbener Blätter gewonnen wird, erzeugt. Dem Ganzen werden in 8 Liter Wasser gelöste 200 Grm. Tannin beigefügt.

Das Sprengmittel von J. C. de Castro in Manchester (Engl. P. 1883. Nr. 4043) besteht aus Kleie, Schwefelantimon und einer concentrirten Lösung von chlorsaurem Kalium.

Nach E. Turpin in St. Denis (D. R. P. Nr. 26 936) werden zur Herstellung von Panclastite Erdöl oder Theer, Petroleumäther, Toluol, Xylol, Benzol, Naphtol, Nitrobenzol, Nitroxylol, salpetersaures Anilin, Nitranilin oder andere Pflanzenöle mit Untersalpetersäure innig unter gleichzeitiger Abkühlung vermischt. An Stelle der genannten Kohlenwasserstoffe können andere thierische Fette, die vorher einem Nitrirungsprocess unterworfen worden sind, verwendet werden. Ein stark explosives Gemisch soll durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff erhalten werden. — Nach dessen engl. P. 1883. 2139 wird ein Gemisch von 80 Th. gepulvertem Kaliumchlorat und 20 Th. gewöhnlichem Gastheer mit 1 bis 10 Proc. einer absorbirenden Substanz, wie Infusorienerde, Holzkohle u. dergl., versetzt. O. Guttmann[1]) zeigt, dass diese Turpin'schen Sprengstoffe nicht empfehlenswerth sind (vgl. J. 1883. 389).

Welche sonderbaren Einfälle oft die „Erfinder" von Sprengmitteln haben, zeigt ein „Lederit" benanntes Pulver von Joh. Waffen in Knittelfeld. Dasselbe soll aus 45 Th. Kalisalpeter, 15 Th. Schwefel, 20 Th. Mennige, 18 Th. Lederabfälle (daher der Name!) und 2 Th. Pikrinsäure bestehen. Die Mennige soll zur Herabsetzung der ursprünglich allzu grossen Brisanz beigegeben worden sein; die Folge davon aber war, dass — wie aus verlässlicher Quelle verlautet — das österreichische Kriegsministerium den Erzeuger verpflichtete, die Kisten mit einer War-

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 153; 253 S. 70.

nung zu versehen, wonach dieses Sprengmittel giftige Dämpfe entwickle, der Arbeitsort daher frühestens erst 2 Stunden nach Abthun des Schusses betreten werden dürfe [1]).

In der fiskalischen Steinkohlengrube Kronprinz bei Saarbrücken haben die günstigen Versuche mit gepresstem Pulver dessen allgemeine Einführung veranlasst, wie dies in England schon der Fall ist. Der höhere Preis wird durch die grössere Sprengwirkung annähernd aufgehoben, die Handhabung ist weniger gefährlich und auch bei nasser Kohle versagt der Schuss nicht leicht [2]).

Abbot [3]) untersuchte die Wirkung von Tonite (vgl. J. 1883. 399) California-Schiesswolle und Sprengel's Rackarock. Das Tonite bestand aus 52,5 Th. Schiessbaumwolle und 47,5 Th. Baryumnitrat. Die California-Schiesswolle wurde von der Fabrik angegeben mit 89,6 Proc. Trinitrocellulose, 10,4 Proc. Dinitrocellulose; ferner hielt sie die Säureprobe bei 121° durch 28 Minuten aus und entzündete sich in langsam steigender Temperatur bei 185°; sie wurde in losem Zustande eingeliefert. Das Rackarock wird in zwei Theilen versendet, deren jeder für sich nicht explosiv ist. Der eine Theil besteht aus Patronen von künstlich roth gefärbtem chlorsaurem Kalium, der andere Theil ist Nitrobenzol; letzteres befindet sich in einem Eimer aus verzinktem Eisenbleche, die Patronen an einer Federwage in einem Drahtkorbe liegend, tauchen in das Nitrobenzol, bis die Gewichtszunahme etwa ein Drittel beträgt. Das so gebildete Explosiv ist eine feste, rothe Masse von 1,7 Eigengewicht, verknistert schwer durch Hammerschlag und entzündet sich selten auf Holz. Eine freie oder wenig eingeschlossene Ladung ist durch ein Zündhütchen von 1,5 Grm. Knallquecksilber-Füllung nicht zur Explosion zu bringen und selbst in einem Bohrloche in Holz, mit Schlamm besetzt, ist die Explosion nur theilweise. Die Leistung dieser Sprengstoffe unter Wasser (vgl. J. 1882. 419) ergab sich zu:

	Nitroglyceringehalt	Horizontale Wirkung Dynamit Nr. 1 = 100
Dynamit Nr. 1	75	100
Schiessbaumwolle	—	87
Dualin	—	111
Rendrock	20	78
„	40	94
„	60	95
Dynamit Nr. 2	36	83
Vulkan Powder Nr. 1	30	78
„ „ Nr. 2	35	82
Mica Powder Nr. 1	52	83
„ „ Nr. 2	40	62
Nitroglycerin	100	81

---

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 254 S. 113.
2) Zeitschrift f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1884 S. 271.
3) Engineering and Mining Journ. 37 S. 26.

	Nitroglycerin-gehalt	Horizontale Wirkung Dynamit Nr. 1 = 100
Hercules Powder Nr. 1 . . .	77	106
„ „ Nr. 2 . . .	42	83
Electric Powder Nr. 1	33	69
„ „ Nr. 2	28	62
Designolle's } Chlorat-Pulver .	—	68
Brugère's } Chlorat-Pulver .	—	81
Sprenggelatine	89	117
Tonite	—	81
California-Schiesswolle . . .	—	87
Rackarock	—	86

Ein als „Rackerock special“ bezeichnetes Präparat hat als Flüssigkeit Nitrobenzol mit 12 bis 16 Proc. Pikrinsäure, je nach der Güte des ersteren; — bei den Versuchen hat es sich jedoch nur als gleichwerthig mit dem einfachen „Rackarock“ erwiesen.

Der Oesterreichische Ingenieur- und Architektenverein in Wien [1]) hatte ein Comité (Berichterstatter Generaldirektor E. Heyrowsky) entsendet, welches die geeignetste Methode zur Erprobung der im Bergbaue verwendeten Explosivstoffe ausfindig machen sollte. Die Versuche wurden auf dem Trauzl'schen Brisanzmesser (vgl. J. 1883. 406) vorerst mit den Dynamiten der Nobel'schen Fabriken ausgeführt. Dieselben haben folgende genaue Zusammensetzung:

Neudynamit Nr. I

64,5 Proc. Gelatineöl	97,5 Nitroglycerin	=	62,90 Nitroglycerin
	2,5 Collodiumwolle		1,61 Collodiumwolle
35,5 Proc. Zumischpulver	75 Kalisalpeter	=	26,62 Kalisalpeter
	24 Holzmehl		8,52 Holzmehl
	1 Soda		0,35 Soda
			100,00

Neudynamit Nr. II

45 Proc. Gelatineöl	=	43,88 Nitroglycerin
		1,12 Collodiumwolle
55 Proc. Zumischpulver	=	41,25 Kalisalpeter
		13,20 Holzmehl
		0,55 Soda
		100,00

Neudynamit Nr. III

14 Proc. Nitroglycerin		=	14,0 Nitroglycerin
86 Proc. Zumischpulver	70 Natronsalpeter	=	60,2 Natronsalpeter
	15 Schwefel		12,9 Schwefel
	14 Holzkohle		12,0 Holzkohle
	1 Soda		0,9 Soda
			100,0

Die Detonation wurde zum Zündhütchen von 0,5 Grm. Füllung bewirkt und sodann der Hohlraum gemessen, auf welchen der Laderaum von 15 Kubikcentim. ausgedehnt wurde (dieser ist also abzuziehen). Folgende Resultate wurden erzielt:

1) Dessen Wochenschrift 1884 S. 128.

Neudynamit Nr. I		Neudynamit Nr. II		Neudynamit Nr. III		Sprenggelatine	
Pzibramer Blei	Raibler Blei	Przibramer Blei	Raibler Blei	Przibramer Blei	Raibler Blei	Przibramer Blei	Raibler Blei
1243	1178	895	815	460	420	1290	1260
1247	1163	880	820	470	425	1290	1150
1200	1220	880	808	470	420	1250	1125
1249	1169	895	845	465	440	1120	1075
1219	1160	895	870	465	420	1260	1350
1214	1188	870	845	470	425	1870	1275
Mittel							
1229	1181	886	834	466	425	1347	1206

Mit Ausnahme der Sprenggelatine sind die erhaltenen Resultate sehr gut brauchbar. Bei dieser war es klar, dass der Initialimpuls zu gering genommen wurde. Weitere Versuche mit stärkeren Zündhütchen, sowie mit Schlagpatronen von 4 Grm. Neudynamit Nr. I (in diesem Falle bei nur 16 Grm. Ladung) hatten denn auch vollständige Explosion zur Folge, welche bei der stark Campher haltigen Sprenggelatine mit gewöhnlichen Zündhütchen selbst bei so kleinen Ladungen sonst nicht zu erreichen ist. Es wurden erzielt:

Przibramer Blei		Raibler Blei	
16 Grm. Gelatine, 4 Grm. Neudynamit Nr. I 0,5 Grm. Zündhütchen	20 Grm. Gelatine 2 Grm. Zündhütchen	16 Grm. Gelatine, 4 Grm. Neudynamit Nr. I 0,5 Grm. Zündhütchen	20 Grm. Gelatine 2 Grm. Zündhütchen
1975	1915	1740	1760
1705	1790	1690	1790
1710	1800	1590	1740
2035	1885	1880	1735
1965	1740	1565	1690
1800	1835	1075	1635
Mittel 1865	1827	1725	1735

Die Ergebnisse mit Sprenggelatine zeigen ziemliche Unregelmässigkeit und das Comité fand deren Ursache darin, dass die Bleikörper für ein so kräftiges Sprengmittel zu klein sind, welches nahezu 30 Proc. des Körpers ausbaucht. In der hierüber entstandenen Auseinandersetzung meinte v. Curter, dass das Blei durch wiederholtes Umschmelzen eine Verminderung seiner Festigkeit erfahren hat, während Exeli die verschiedene Temperatur beim Giessen als von grösserem Einflusse bezeichnete. Wie ersichtlich, haben die beiden zur Verwendung gelangten Bleigattungen wesentlich verschiedene Ausbauchungen erfahren, was eine Folge ihrer verschiedenen Härte ist. Es wird also bei Versuchen in der Praxis nothwendig sein, jedesmal mit einem Normaldynamite zu vergleichen.

Es ist bekannt und durch die Untersuchungen Hoppe's ausser Zweifel gestellt, dass die erste verlässliche Nachricht über die Verwendung des Schiesspulvers zu Gesteinsprengen beim Bergbaue vom 16. Februar 1627 aus Schemnitz in Ungarn stammt. Des historisch bedeutenden Interesses wegen wird das betreffende Protokoll aus dem Schemnitzer Berggerichtsbuche, Jahrgang 1627 S. 37 wörtlich wiedergegeben [1]).

Nach C. v. Breinlstein [2]) dürfte der Versuch, in das Bohrloch eine Patrone mit Wasser einzuführen, in welcher dasselbe elektrolytisch in H und O zerlegt wird, anzustellen sein und würde vielleicht dahin führen, andere Sprengstoffe entbehrlich zu machen. Wird nämlich in einem beschränkten Raum, also hier in der Patrone, das darin enthaltene Wasser zerlegt, so bildet sich Knallgas, und zwar entstehen aus einem Volumen Wasser etwa 10000 Vol. Knallgas, welche, mit dem elektrischen Funken entzündet, jedenfalls sehr grosse Expansionskraft entwickeln müssten.

Der 8. Bericht der englischen Explosivstoff-Inspektoren für das Jahr 1883 gibt abermals ein sehr anschauliches Bild der betreffenden englischen Industrie (vgl. J. 1883. 393): Zu Ende des Jahres bestanden (ausser den Spielzeug-Feuerwerk-Laboratorien) 104 Fabriken für Explosivstoffe; 5 waren neu hinzugekommen, 1 hat zu bestehen aufgehört, der Zuwachs beträgt sonach 4. Der Stand der Spielzeug-Feuerwerkfabriken ist 13 geblieben. An Zusatzlicenzen wurden in diesem Jahre 35 ertheilt, Magazine bestanden 329 (um 9 mehr als im Jahre 1882, nachdem 17 concessionirt, 8 aufgelassen wurden); hierzu kommt noch ein Magazin, welches von den Explosiv-Inspektoren im Vereine mit der Londoner Polizei für die Aufbewahrung mit Beschlag belegter Explosivstoffe errichtet wurde. Die Anzahl der Lager (kleine Magazine bis zu 1815 Kilogrm. Pulver oder zur Hälfte Dynamit u. dgl.) am 1. April 1883 war 2108 (Zuwachs 63), die der eingeschriebenen Verkaufsläden dagegen 19386 (Zuwachs 3717 gegen das J. 1880). 99 Eisenbahn- und 106 Kanalgesellschaften verfrachten Explosivstoffe, 14 bezieh. 11 nicht. 133 Häfen und Docks gestatten unter gewissen Vorschriften den Verkehr in Explosivstoffen, 23 haben denselben auf 13,6 Kilogrm. eingeschränkt, 69 ganz verboten und 47 haben angezeigt, dass bei ihnen keine Aussicht auf solchen Verkehr sei. Eingeführt wurden: 582967 Kilogrm. Pulver (+ 119540), 871207 Kilogrm. Dynamit (+ 413956), 4627 Kilogrm. Knallquecksilber (— 998), 6770 Kilogrm. Sprengkapseln (— 480850). Von Pulver wurden 7293358 Kilogrm. ausgeführt. — Insgesammt haben 172 Unglücksfälle stattgefunden, welche mit 39 Tödtungen und 109 Verletzungen verbunden waren; hierin sind aber 48 Explosionen einzelner Sprengkapseln und fast ausschliesslich harmloser Natur enthalten, wie sie bei deren Erzeugung nahezu täglich

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 283.

2) Vereinsmittheil. z. Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 72.

vorkommen; dagegen sind Explosionen von Pulver nicht eingerechnet, welche in Bergwerken vorfielen und ohne Beschädigung verliefen. Von den Unglücksfällen ereigneten sich mit:

	bei Erzeugung	Aufbewahrg.	Gebrauch u. dgl.	Versand	Summe
Schiesspulver . .	26	1	26	1	54
Dynamit . . .	2	—	22	—	24
Schiesswolle . .	6	—	9	—	15
Knallquecksilber .	1	—	—	—	1
Munition . . .	66	—	4	—	70
Feuerwerkskörper	5	—	1	—	6
Verschiedene Stoffe	—	—	2	—	2

Neu concessionirt wurden: E. C. Dynamit, identisch mit dem Nobel'schen Kieselguhr-Dynamit, und metallische Sprengzünder, bestehend aus mit Pulver gefüllten Bleiröhrchen. Der Bericht erwähnt, dass die Hindernisse, welche der Erzeugung von Sprenggelatine bisher im Wege standen (Wärmeprobe) demnächst überwunden sein werden, dass Espir's Pulver allmählich ausser Gebrauch kommt, E. C. Jagd-Pulver und Schultze's Pulver immer beliebter werden. — Von den 26 Unglücksfällen in Schiesspulverfabriken waren 19 Explosionen in Kollermühlen, wobei nur 1 Mann Brandwunden erhielt. — Versucht wurde u. A. aus Anlass eines Falles in einer Feuerwerkfabrik, ob eine Zeit lang aufbewahrte Holzkohle zu freiwilliger Entzündung neigt, wenn man sie, feucht geworden, wieder trocknet. Trotz wiederholter sorgfältigster Versuche konnte eine Temperaturerhöhung nicht gefunden werden. Es wurde weiter untersucht, ob Schiesspulver, in trockener oder feuchter Luft mit Eisen bei Temperaturen bis zu 100° in Berührung gebracht, sich entzünden könne. Alle Versuche lassen eine solche Möglichkeit entschieden verneinen. Diese Thatsache ist für gewisse Sprengstoff-Fabriken von Wichtigkeit, bei welchen es hauptsächlich um rasches, vollständiges Trocknen sich handelt, eine möglichst hohe Temperatur dabei also von bedeutendem ökonomischen Vortheile ist [1]).

Calcium-, Baryum- und Strontiumverbindungen.

Nach Th. Maben [2]) sind zur Lösung von 1 Th. Kalk, CaO, folgende Wassermengen erforderlich:

bei	Th. Wasser	bei	Th. Wasser
0°	763	40°	934
5	769	50	1020
10	781	60	1136
15	787	70	1250
20	794	80	1370
25	833	90	1587
30	862	99	1667

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 74.

2) Pharm. Journ. and Transact. 1883 S. 505; Chem. Centralbl. 1884 S. 418.

C. Bernbeck[1]) macht darauf aufmerksam, dass Kalkwasser häufig, in Folge der Verwendung eines Feldspath haltigen Kalksteines Aetzkali enthält. — A. Goldammer[2]) empfiehlt dem entsprechend zur Herstellung von Kalkwasser gebrannten Marmor zu verwenden.

Nach B. Wackenroder in Cöthen (D. R. P. Nr. 28062) fällt beim Einleiten von Kohlensäure in die wässerige Lösung von Schwefelstrontium oder Schwefelbaryum Schwefel haltiges Carbonat. Setzt man aber zu der Sulfidlösung die äquivalente Menge Chlorcalcium, so entsteht beim Einleiten von Kohlensäure Schwefelwasserstoff nebst Chlorstrontium bezieh. Chlorbaryum und Calciumcarbonat fällt nieder. Es wird nun zunächst fein gepulverter Coelestin bezieh. Schwerspath im bekannten Verhältnisse mit gepulverter Steinkohle innig gemischt und bei Luftabschluss geglüht, die Glühmasse mit Wasser ausgelaugt, die wässerige Sulfidlösung mit so viel Chlorcalcium bezieh. dieses enthaltenden Abfällen versetzt, dass deren Chlorcalciumgehalt dem Sulfidgehalte äquivalent ist, und siedend so lange Kohlensäure eingeleitet, bis Schwefelwasserstoff nicht mehr entweicht. Die entstandene Lösung von Chlorstrontium bezieh. Chlorbaryum wird am besten mittels Filterpressen vom ausgefällten Calciumcarbonat getrennt und behufs Krystallisation durch Eindampfen concentrirt. — Beabsichtigt man die Darstellung von kohlensaurem Strontium, so kann die wie oben hergestellte Chloridlösung mittels Ammoniak und Kohlensäure in Carbonat übergeführt und die entstandene Salmiaklösung durch Destillation mit Kalk wieder in Chlorcalcium und Ammoniak zurückgeführt werden.

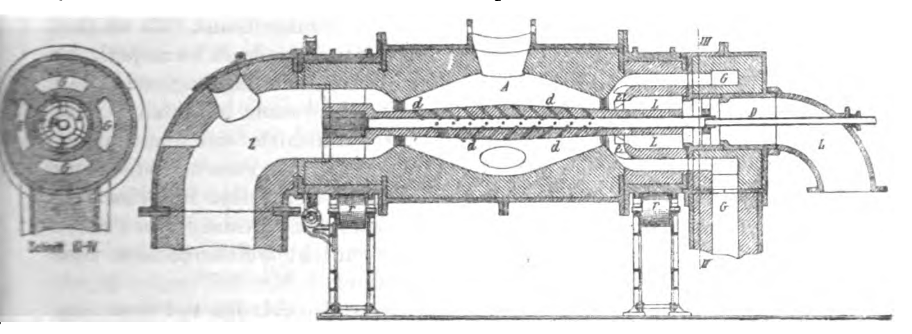
Nach D. Urquhart in Westminster, Middlesex, und W. A. Rowell in Newcastle-on-Tyne (D. R. P. Nr. 26241) wird Cölestin zunächst zur Entfernung der grössten Mengen Eisen und Thonerde mit Schwefelsäure behandelt, hierauf mit einer Mischung von Natriumsulfat- und Carbonatlösung gekocht. Das erhaltene Gemenge von Strontiumsulfat und Carbonat wird in einem Ofen mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat zusammen erhitzt. Die Schmelze gibt ausgelaugt Strontiumcarbonat und diejenige Lauge, welche zur ersten Behandlung des Strontiumsulfates dient (Engl. P. 1883. Nr. 292 u. 232).

W. Riekes in Anklam und C. O. Nordmann in Treben (*D. R. P. Nr. 26376) empfehlen zur Verwandlung von Schwefelstrontium bezieh. Strontiumsulfat in Aetzstrontian, sowie auch zum Rösten von Erzen u. dergl. einen mit feuerfesten Steinen ausgefütterten Behälter A (Fig. 81 und 82). Derselbe ist mit zwei Hohlzapfen versehen, welche einestheils zur Einführung von Luft und Gas, sowie von Dampf zur Beschleunigung des Röstprocesses, anderentheils bei Z zur Abführung der Zersetzungsprodukte dienen. Das durch Kanal G bei e zugeführte Gas und die durch L kommende Luft treten entweder in der Mittelachse ein, oder es werden durch geeignete Kanäle eine grössere

1) Pharm. Zeit. 1884 Nr. 13.
2) Pharm. Centralh. 1884 S. 75.

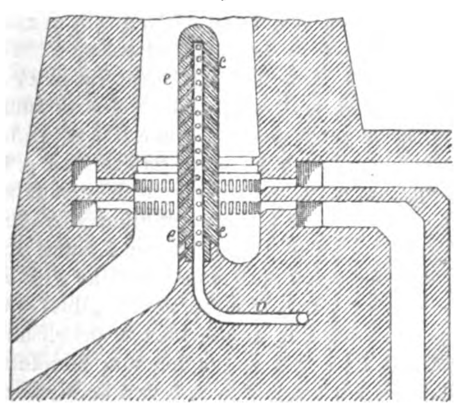
Anzahl Gasbrenndüsen gebildet, welche über die halbe oder auch ganze innere Wand des Apparates vertheilt sind. In gleicher Weise kann das Dampfrohr *D* entweder in der Achse liegen und in lauter kleine Einzeldüsen *d* ausmünden, oder sich an den Wandflächen in verschiedene Ausströmöffnungen vertheilen. Der ganze Apparat wird durch Anwendung mechanischer Hilfsmittel entweder um seine beiden Zapfen gedreht, oder in eine schaukelnde Bewegung versetzt, so dass das zu bearbeitende

Fig. 81. Fig. 82.



Material in gewisser Weise bewegt wird und dadurch eine gleichförmige Einwirkung der Hitze und des Dampfes bedingt ist. Die Zapfen liegen auf Rollen *r* und ist die Einführung von Luft und Gas derart angeordnet, dass eine Drehung der Apparate stattfinden kann und auch die richtige Dichthaltung der Einströmrohre gesichert ist.

Fig. 83.



R. Ziomczynski in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 27 157) (vgl. J. 1883. 423) schlägt vor, in seinen Ofen zur Herstellung von Strontian oder Baryt aus den Sulfaten einen mit einer grossen Anzahl Düsen *e* (Fig. 83) versehenen Einsatz einzubauen, welcher das Dampfrohr *v* umgibt. Die Düsen sind nach unten geneigt, damit das zu verarbeitende Material nicht in dieselben eintreten kann.

C. F. Claus in London (D. R. P. Nr. 27 159) will Strontiumhydrat aus Lösungen von Chlorstrontium herstellen, indem eine äquivalente Menge Baryumhydrat in heisser Lösung zugefügt wird. Strontiumhydrat krystallisirt aus, Chlorbaryum bleibt in Lösung und wird

durch Eindampfen und Krystallisiren gewonnen. In ähnlicher Weise stellt Claus Strontiumhydrat aus ein- oder zweifachem Schwefelstrontium oder aus Strontiumsulfhydrat dar, indem er zu der heissen Lösung eines der Sulfide eine äquivalente Menge von Barythydrat setzt. Das gebildete Strontiumhydrat krystallisirt beim Erkalten aus, während das entsprechende Schwefelsalz von Baryum in der Lösung bleibt. Wird ferner zu einer heissen Lösung von Schwefelstrontium eine Lösung von Schwefelbaryum in äquivalenter Menge hinzugefügt, so bildet sich Strontiumhydrat, welches sich beim Erkalten durch Krystallisation ausscheidet, und Baryumsulfhydrat, welches in Lösung bleibt. Es ist rathsam, dabei einen Ueberschuss von Schwefelstrontium zu benutzen, um Verunreinigung mit Baryt zu verhindern. Durch Vermischung von heissen Lösungen von Schwefelnatrium und Schwefelstrontium bildet sich Strontiumhydrat, welches beim Erkalten auskrystallisirt, und Natriumsulfhydrat. Durch Eindampfen der Laugen von Baryumsulfhydrat und Natriumsulfhydrat, Zumischung von Kohlenstaub, gelindem Glühen der Masse und Auslaugen der geglühten Masse erhält man die Lösungen von Schwefelbaryum bezieh. Schwefelnatrium zurück, welche dann zu demselben Zwecke wieder benutzt werden können.

Wird die auf bekannte Weise erhaltene Mutterlauge von Strontiumsulfhydrat, aus welcher Strontiumhydrat vorher auskrystallisirt war, mit Kohlenstaub bis zur Trockne eingedampft, die trockene Masse geglüht und die geglühte Masse mit heissem Wasser ausgelaugt, so krystallisirt Strontiumhydrat beim Erkalten aus. Die Mutterlauge, welche nun wieder aus Strontiumsulfhydrat besteht, wird dann in gleicher Weise behandelt, bis alles Strontium als Strontiumhydrat gewonnen ist. Werden die Lösungen von Strontiumsulfhydrat mit einer äquivalenten Menge von schwefelsaurem Natrium zersetzt, so erhält man schwefelsaures Strontium als Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Kohlenstaub gemischt und wie frischer Cölestin geglüht wird. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und aus der Lösung Strontiumhydrat auskrystallisirt. Die Lösung von Natriumsulfhydrat wird zur Trockne eingedampft, um Oxydation zu verhindern, etwa $^1/_8$ des Gewichtes (an trockener Substanz) von Kohlenstaub, Sägespänen u. dergl. hinzugefügt, die eingetrocknete Masse sodann bis zu angehender Dunkelrothglut erhitzt, wodurch ein Aequivalent von Schwefel verflüchtigt wird. Das gebildete einfache Schwefelnatrium wird in Wasser aufgelöst, die concentrirte Lösung in äquivalenter Menge mit der Lösung von Schwefelstrontium oder von Strontiumsulfhydrat in solchem Verhältnisse heiss gemischt, dass sich Natriumsulfhydrat und Strontiumoxydhydrat bilden kann. Das Strontiumhydrat lässt man durch Abkühlen auskrystallisiren und die aus Natriumsulfhydrat bestehende Lauge wird wieder wie zuvor eingedampft, erhitzt und neuerdings benutzt. — Strontiumsulfhydrat kann auch mit schwefelsaurem Magnesium zersetzt werden; durch Kochen wird der Schwefelwasserstoff ausgetrieben, das zurückgebliebene Gemisch von schwefelsaurem Strontian und Magnesia mit Kohle gemischt, diese Masse ausgetrocknet, geglüht und die geglühte Masse mit Wasser ausgelaugt.

Aus der Lauge ist dann Strontiumhydrat durch Krystallisiren von Strontiumsulfhydrat zu trennen. — Kohlensaures Strontium erhält man aus Lösungen von Strontiumsulfhydrat durch Zumischen einer äquivalenten Menge von Chlormagnesium und Kochen der Mischung, bis aller Schwefelwasserstoff entwichen ist. In die entstandene Mischung von Magnesiahydrat und Chlorstrontium wird dann Kohlensäure (Brenngase) getrieben, wodurch kohlensaures Strontium gefällt und Chlormagnesium wieder gebildet wird. — Werden heisse Brenngase möglichst frei von Sauerstoff durch ein Gemisch von heisser Strontiumsulfhydratlösung mit unzureichender Menge von Chlormagnesium getrieben, so wird Schwefelwasserstoff unter Bildung von kohlensaurem Strontium entweichen.

Zur Gewinnung von Schwefelzink und Strontiumhydrat behandelt C. F. Claus (D. R. P. Nr. 26418) Galmei mit Ammoniakflüssigkeit, fällt aus der Lösung mit Schwefelkalium Schwefelzink und destillirt aus dem Filtrate das Ammoniak ab. Die zurückbleibende Lösung von Kaliumcarbonat wird durch Kalk ätzend gemacht und mit einer heissen Lösung von Schwefelstrontium versetzt. Beim Erkalten des Gemisches krystallisirt Strontiumhydrat aus und das zurückbleibende Schwefelkalium dient wieder zur Fällung der ammoniakalischen Zinklösung (vgl. Engl. P. 1883. Nr. 1096).

H. Leplay in Paris (*D. R. P. Nr. 28757) will zur Herstellung der Hydrate des Baryums und Strontiums Wasserdampf, welcher höher erhitzt ist, als der Schmelzpunkt der Hydrate liegt, durch Baryum- oder Strontiumcarbonat leiten, so dass die gebildeten Hydrate sofort ablaufen. — Die erhaltenen Verbindungen sollen namentlich zur Gewinnung von Zucker verwendet werden[1]. — Nach dem Zusatzpatente *Nr. 29153 hat Leplay gefunden, dass die betreffenden Carbonate, mit 30 bis 40 Proc. Wasser gemengt, zu Kugeln oder hohlen Cylindern geformt werden müssen, welche in geschlossenen Gefässen plötzlich der Rothglühhitze ausgesetzt werden, da sie beim langsamen Trocknen wieder aus einander fallen. Dasselbe ist aber auch der Fall, wenn die auf schwache Rothglut erhitzten Cylinder einem unter 110° heissen Dampfstrome ausgesetzt werden, so dass man die Temperatur der erhitzten Stücke immer über 110° halten muss. Es hat sich ferner gezeigt, dass die geschmolzenen Hydrate etwa 25 Proc. Carbonate lösen können, ohne dass das Ausfliessen gehemmt wird. Die Zersetzungstemperatur der Carbonate liegt der Schmelztemperatur des Gusseisens nahe. Die Trennung des in geschmolzenem Zustande befindlichen Baryum- oder Strontiumhydrates von dem nicht zersetzten Carbonate kann dadurch erleichtert werden, dass man dem Carbonate eine gewisse Menge kaustisches Kali oder Natron beifügt. Zu diesem Zwecke setzt man dem Wasser, welches zur Herstellung der Formstücke dient, Aetzkali oder Aetznatron zu. Fügt man statt dessen Alkalicarbonate hinzu, so werden diese ebenfalls in Hydrate verwandelt. Dieses Verfahren

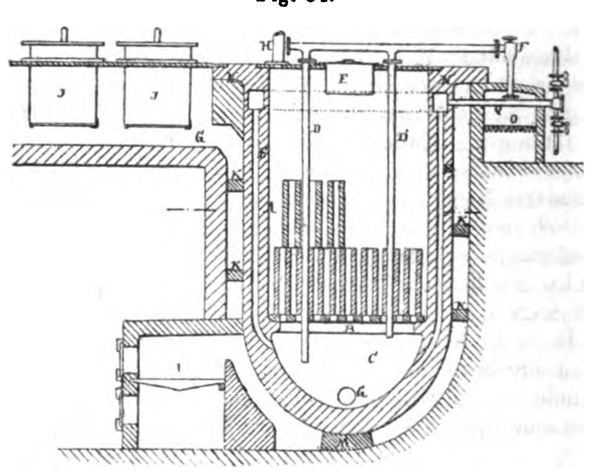
---

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *436.

kann gleichzeitig zur Darstellung von Kalium- und Natriumhydrat dienen, indem man das Gemenge der geschmolzenen Hydrate mit Wasser auslaugt und dabei hinlänglich concentrirte Aetzkali- oder Aetznatronlaugen erhält, in welchen Aetzbaryt oder Aetzstrontian fast unlöslich sind. — Der zur Ausführung dieses Verfahrens bestimmte Apparat besteht aus der Retorte *A* (Fig. 84), auf deren durchlöchertem Rost *B* die Formstücke aus kohlensaurem Baryt oder Strontian aufgeschichtet sind. Unterhalb des Rostes befindet sich der zur Aufnahme des geschmolzenen Hydrates dienende Behälter *C*. Der überhitzte



Fig. 84.



Dampf wird von den senkrechten Röhren *D* durch die Retorte *A* hindurch nach dem Behälter *C* geführt. Statt dessen kann man auch die Kanäle *E* in der Retortenwand verwenden. Dieselben münden theils über, theils in dem geschmolzenen Hydrat, um das etwa noch vorhandene Carbonat zu zersetzen. Die Formstücke des Carbonats werden durch den Beschickungskasten *F* in die Retorte *A* eingeführt, nachdem sie vorher in den von der abziehenden Hitze der Feuerung *I* geheizten Behältern *J* auf schwache Rothglut vorgewärmt sind. Die Feuerung *I* dient dazu, um in Verbindung mit dem aus den Röhren *D* bezieh. den Kanälen *E* austretenden überhitzten Dampf die Retorte *A* zu heizen. Versetzte Querwände *K* zwingen die Feuergase, einen weiten Weg rings um die Retorte *A* herum zurückzulegen, um alsdann endlich durch die Oeffnung *G'* zu den Behältern *J* zu gelangen. Die Feuerung *O* dient zur Ueberhitzung des Dampfes in dem Rohr *Q*; ein Hahn *P* leitet den überhitzten Dampf entweder nach den Kanälen *E* oder aber den Röhren *D*. Die Retorte ruht unten und oben auf dem Mauerwerk *M* und *N*. Die sich entwickelnde Kohlensäure entweicht durch das Rohr *H* und wird später zur Zersetzung des Saccharats und zur Neubildung der Carbonate

des Baryums bezieh. des Strontiums verwendet. Das geschmolzene Hydrat wird nach Bedürfniss durch die Oeffnung *G* abgelassen. — Sollte die abziehende Wärme der Feuerung *I* für die Erhitzung der Behälter *J* auf die gewünschte Temperatur nicht hinreichen, so muss man in der Nähe der Oeffnung *G'* eine besondere Feuerung zu diesem Zwecke anbringen. Keinesfalls darf man die Formstücke mit einer niedrigeren Temperatur wie über 100° in die Retorte bringen, damit sich der überhitzte Dampf nicht in denselben condensire.

Wird nach H. Niewerth in Hannover (D. R. P. Nr. 24 508) Cölestin mit äquivalenten Mengen Kohle und Brauneisenstein gemischt und geglüht, so entstehen beim Auslaugen mit Wasser Strontianhydrat und Schwefeleisen. Cölestin und Kohle können zunächst allein geglüht, das Glühprodukt kann dann ausgelaugt und die Lauge mit Eisenoxyd behandelt werden. Oder man glüht zunächst Strontianit mit Kohle, dann das gebildete Schwefelstrontium nochmals mit Eisenoxyd und laugt dann aus. Endprodukte sind in allen drei Fällen Strontianhydrat und Schwefeleisen. An Stelle von Eisenoxyd soll auch Bleioxyd oder ein anderes Metalloxyd verwendbar sein.

Nach W. Moody in West-Ham (Engl. P. 1883. Nr. 2259) wird Cölestin reducirt, das Sulfid mit Wasser angerührt, mit Aetznatron versetzt und gekocht. Beim Erkalten krystallisirt Strontiumhydrat heraus.

Nach Angabe der Dessauer Aktien-Zuckerraffinerie in Dessau (*D. R. P. Nr. 26 800) wird bei dem Glühofen mit Gasfeuerung die Sohle desselben dahin geändert, dass die heisse Luft durch Kanäle *e* und *a* (Fig. 85 u. 86), das Gas durch *G*, *g*, *c*, beide somit von einander getrennt in besonderen Kanälen direkt in die Kammern

Fig. 85.

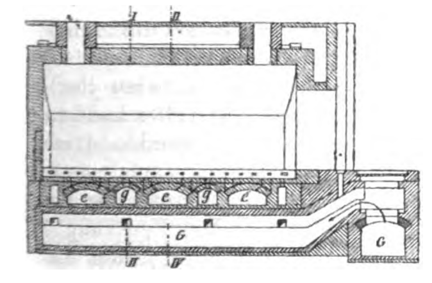
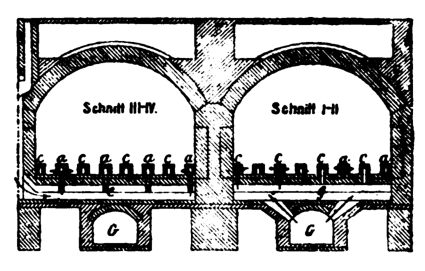


Fig. 86.



geleitet werden. Die Verbrennung beginnt demnach erst in der letzteren und dadurch wird eine vollkommenere Ausnutzung der erzeugten hohen Temperatur sowie ein schnelleres Durchströmen der Verbrennungsgase ermöglicht, indem gleichzeitig das Mauerwerk der Sohle weniger angegriffen wird (vgl. J. 1883. 426).

Der beim Löschen des geglühten Strontianits bleibende erste Rückstand lässt sich nach D. Sidersky [1]) nochmals

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 887.

durch Glühen und Lösen auf Strontiumhydrat verarbeiten, der dann bleibende zweite Rückstand, welcher noch Strontian als Oxyd, Carbonat und Silicat enthält, wird fortgeworfen. Um in diesen Löschrückständen den Gehalt an Aetzstrontian annähernd zu bestimmen, werden 25 Grm. derselben mit 300 Kubikcentim. Wasser gekocht; Strontian wird gelöst, während der in der Hitze schwerlösliche Kalk mit den Carbonaten und Silicaten einen Bodensatz bildet. Man bringt nun die heisse Lauge in einen gemessenen Kolben von 0,5 Liter Inhalt, kocht den Bodensatz nochmals mit Wasser aus und spült das Ganze in denselben Kolben, ergänzt nach dem Erkalten bis zur Marke und filtrirt. 200 Kubikcentim. des Filtrats = 10 Grm. Schlamm werden in einem Becherglase mit Lackmustinktur oder Phenolphtaleïnlösung versetzt und mit Normalsäure titrirt, wobei jeder verbrauchte Kubikcentimeter der Normalsäure = 0,0516 Grm. SrO. — Zur vollständigen Untersuchung übergiesst man 10 Grm. des wasserhaltigen Rückstandes mit etwa 250 Kubikcentim. einer 25procentigen Zuckerlösung in einem geräumigen Becherglase und erwärmt auf 60 bis 70° im Wasserbade. Nach längerem Erwärmen filtrirt man den aus den Carbonaten und Silicaten bestehenden Rückstand ab, wäscht denselben mit heisser Zuckerlösung und darauf mit heissem Wasser aus. Das Filtrat, welches allen Aetzstrontian und Aetzkalk enthält, wird mit kohlensaurem Ammon versetzt und erwärmt, die Carbonate durch Filtration und Auswaschen mit heissem Wasser von der Zuckerlösung getrennt, und nun zur Bestimmung von SrO und CaO nach einer der bekannten Methoden weiter verarbeitet. Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand enthält nun die Silicate und Carbonate der beiden Basen, neben kleinen Mengen Eisen und anderen Verunreinigungen. Man bestimmt darin zunächst Strontian und Kalk insgesammt ebenfalls nach einer der bekannten Methoden und berechnet dieselben auf SrO und CaO. Da bei reinem Roherz und sorgfältiger Betriebsleitung die Mengen der beiden Basen sehr gering sind, so empfiehlt es sich, zur Bestimmung derselben die Stromeyer-Rose'sche Alkoholäthermethode anzuwenden, welche von allen anderen die sichersten Resultate liefert [1]). — Hat man nun die gesammte, an

1) Zu diesem Zwecke wird der Inhalt des Filters in ein Becherglas gebracht, mit Salpetersäure versetzt und 1/2 Stunde lang gekocht, wodurch Strontian und Kalk in Lösung übergehen, Kohlensäure entweicht und Kieselsäure sich abscheidet. Man setzt darauf Ammon im Ueberschuss zu und erwärmt bis zum Kochen, um Eisenoxyd und Thonerde abzuscheiden, filtrirt und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Das Filtrat, welches am zweckmässigsten in einem Kochkolben aufgefangen wird, wird auf einem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, darauf etwa 1/2 Stunde lang bei 110° im Trocknenschrank getrocknet, alsdann mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether übergossen und 12 Stunden stehen gelassen. Man verschliesst den Kolben mit einem Korkpfropfen luftdicht, um das Verdunsten des Aethers und Ansiehen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Der salpetersaure Kalk wird von Alkoholäther aufgenommen, während salpetersaurer Strontian ungelöst zurückbleibt. Da beim Eindampfen der Nitratenlösung die Krystalle am Boden festkleben, wodurch das Auflösen der Kalkverbindung erschwert wird, so thut man

Kohlensäure und Kieselsäure gebundene Menge SrO und CaO ermittelt, so berechnet man die Kohlensäure, welche zur Bindung dieser Basen nöthig wäre. Da 100 Th. SrO 42,64 Th. und 100 Th. CaO 78,57 Th. CO_2 binden, so hat man die gefundenen Procente SrO mit 0,4264 und die Procente CaO mit 0,7857 zu multipliciren und beide Zahlen zu addiren, und erhält so die Zahl *(P)* für die gesuchte Kohlensäure. — Eine zweite, kleine Probe des zur Untersuchung gelangten Rückstandes wird nun zur Bestimmung der darin noch enthaltenen Kohlensäure *(Q)* benutzt. Wäre nun gar keine Kieselsäure zugegen, und sämmtliche, von der Zuckerlösung nicht aufgenommenen SrO und CaO nur an Kohlensäure gebunden, so würde $P = Q$ sein. Bezeichnen wir die durch Analyse gefundene Gesammtmenge des SrO mit M, die an CO_2 gebundene Menge des SrO mit m, die Gesammtmenge des CaO mit N und die an CO_2 gebundene Menge desselben mit n, wovon M und N bekannt, und m und n unbekannt sind, so lassen sich letztere aus folgenden Proportionen ermitteln: $m : M = Q : P$; $n : N = Q : P$. Der an SiO_2 gebundene SrO ist $= M - m$ und der entsprechende CaO $= N - n$. Dabei ist vorausgesetzt, dass das Verhältniss von SrO und CaO in den Carbonaten und Silicaten dasselbe ist (vgl. J. 1883. 429).

Hat man ein kalkhaltiges Strontianmaterial zu untersuchen, welches neben den Carbonaten der alkalischen Erden noch andere Stoffe enthält, so wird dasselbe zunächst in Salpeter- oder Salzsäure gelöst, aufgekocht, mit Ammon versetzt und der aus Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde u. dgl. bestehende Niederschlag abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen; aus dem Filtrat werden die beiden Basen mittels Ammoniumcarbonat gefällt. Der Niederschlag wird nun abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen, auf 100 Th. des Rohmaterials berechnet und als „Procente präparirter Carbonate“ bezeichnet. Aus diesem Carbonat wird nun eine kleine Menge zur Bestimmung der Kohlensäure angewandt, was in diesem Falle,

---

gut, wenn man nach dem Uebergiessen mit Alkoholäther den Kolben einige Minuten in ein warmes Wasserbad setzt, wodurch die Krystallmasse sich vom Boden ablöst und durch vorsichtiges Schütteln in kleinere Theile zerfällt. Nach 12 Stunden wird das Strontiumnitrat abfiltrirt, die Krystalle mit Alkoholäther ausgewaschen, bis das Filtrat durch Ammoniumoxalat nicht mehr getrübt wird, wobei man den Trichter mit einem Uhrglase bedeckt. Man bringt nun das Filter auf ein Becherglas und löst das Strontiumnitrat mit heissem Wasser auf, versetzt die wässerige Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol und fällt den Strontian mit verdünnter Schwefelsäure aus, lässt den Niederschlag absetzen und filtrirt ihn ab. Zum Auswaschen desselben nimmt man verdünnten Alkohol, da das Strontiumsulfat in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Das Gewicht des getrockneten und geglühten Niederschlages, mit 0,5633 multiplicirt, gibt den gewünschten SrO, welcher an CO_2 und SiO_2 gebunden ist. Die alkoholätherische Lösung des Calciumnitrats versetzt man mit heissem Wasser und erwärmt sie einige Zeit, um den Aether auszutreiben, fügt etwa 2 bis 3 mal soviel Alkohol zu, fällt den Kalk mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, trocknet und glüht den Niederschlag von $CaSO_4$, dessen Gewicht mit 0,4118 multiplicirt, den gewünschten CaO angibt.

am einfachsten durch Auflösen desselben in überschüssiger Normalsäure und Zurücktitriren mit Normalkalilauge ausgeführt wird, wobei jeder Kubikcentimeter der verbrauchten Normalsäure 0,022 CO_2 entspricht. Die gewünschten Zahlen ergeben sich dann mit Hülfe folgender Tabelle:

Gefunden	Berechnet		Berechnet		Gefunden	Berechnet		Berechnet	
CO_2	$SrCO_3$	$CaCO_3$	SrO	CaO	CO_2	$SrCO_3$	$CaCO_3$	SrO	CaO
29,89	100,00	0,00	70,11	0,00	37	49,61	50,39	34,78	28,22
30	99,22	0,78	69,56	0,44	38	42,52	57,48	29,81	32,19
31	92,13	7,87	64,59	4,41	39	35,44	64,56	24,85	36,15
32	85,04	14,96	59,61	8,39	40	28,35	71,65	19,88	40,12
33	77,96	22,04	54,66	12,35	41	21,26	78,74	14,91	44,09
34	70,87	29,13	49,69	16,31	42	14,17	85,83	9,93	48,07
35	63,78	36,22	44,72	20,28	43	7,09	92,91	4,97	52,03
36	56,70	43,30	39,75	24,25	44	0,00	100,00	0,00	56,00

Aluminiumverbindungen und Ultramarin.

Zur Herstellung von Schwefelsäure freier Thonerde wird nach J. D. Darling, Th. C. Gross und W. Förster in Newyork (D.R.P. Nr. 26 705) Alaun oder eine andere Thonerdeverbindung mit Alkali gefällt, der gallertartige Niederschlag behufs Zerstörung verunreinigender schwefelsaurer Salze geglüht und ausgewaschen. Die so erhaltene reine wasserfreie Thonerde soll zur Darstellung von Aluminium dienen (Engl. P. 1883 Nr. 1577).

Nach P. Marguerite-Delacharlonny[1]) hat das Hydrat des Aluminiumsulfat, entgegen den bisherigen Angaben, die Formel $Al_2(SO_4)_3.16H_2O$, nicht $18H_2O$, und ist nicht hygroskopisch, sondern efflorescirt, wie sich an natürlich vorkommendem und an den Krystallen erkennen lässt, welche sich aus einer auf 35° B. concentrirten Lösung vom Aluminiumsulfat abscheiden und nach dem Absaugen auf Papier an der Luft getrocknet werden.

Chrom-, Eisen- und Manganverbindungen.

Am Berge Avala bei Belgrad findet sich nach S. M. Losanitsch[2]) ein neues Chrommineral, Avalit genannt, welches wesentlich aus einem Chrom-Aluminiumsilicat besteht.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Chroms bringt man nach B. Pawolleck[3]) die 0,3 bis 0,5 Grm. Chromoxyd haltige Probe in einen Kolben, löst in etwa 25 Kubikcentim. Salpeter-

1) Annal. de Chim. et de Phys. Bd. 1 S. 425.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1794.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 3008.

säure (1,40 spec. Gew.) und fügt nach und nach bei gelindem Kochen Krystalle von chlorsaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit die reine rothgelbe Farbe einer Chromsäurelösung angenommen hat. Für obige Menge Cr_2O_3 wird man mit 2 Grm. ausreichen. Man kocht so lange, bis alle Zersetzungsprodukte des chlorsauren Kali verjagt sind, lässt erkalten, verdünnt mit 3 bis 400 Kubikcentim. Wasser und titrirt mit der Eisenoxydulammon-Lösung wie gewöhnlich.

Nach H. Peterson[1]) ist die Bestimmung des Chromes in Stahl u. dgl. nach Schöffel (J. 1880. 62) bezieh. Blair nicht empfehlenswerth. Besser ist folgendes Verfahren: Man kocht in einem bedeckten Becherglase 0,5 Grm. der fein gepulverten Chromeisenlegirung mit 35 Kubikcentim. verdünnter Schwefelsäure, versetzt die Lösung, falls dieselbe lösliche, von etwaigem Kohlenstoffgehalte der Legirung herrührende Kohlenwasserstoffe enthält, zu deren Zerstörung mit möglichst concentrirter Chamäleonlösung, reducirt das Ferrisulfat mit Zink, wobei nicht zu befürchten steht, dass das Chromsulfat zum Theile sich in Oxydulsalz verwandelt, so lange noch eine Spur von Eisenoxydsalz vorhanden ist, verdünnt mit Wasser auf 1 Liter und titrirt das Eisen mit Chamäleon. Nach geschehener Titration erhitzt man die stark schwefelsaure Lösung zum Kochen, träufelt aus einer Bürette Chamäleonlösung, wovon 1 Kubikcentim. 0,01 Grm. Eisen entspricht, langsam zu, bis starke Ausscheidung von Manganhyperoxyd eintritt. Minder Geübte werden jedoch gut thun, wenn sie übermangansaures Kalium bis zur dauernden Rothfärbung der Flüssigkeit zusetzen und den Ueberschuss desselben mit schwefelsaurem Manganoxydul zerstören, wovon man selbst über das nöthige Maass zufügen kann, ohne die nachfolgende Titration zu beeinflussen. Ist die Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure nach angegebener Weise vollends bewirkt, dann filtrirt man durch ein grosses Filter, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser gut aus und lässt vollkommen erkalten. Nachdem dies geschehen, versetzt man das Filtrat zur Reducirung der Chromsäure mit überschüssigem Eisendoppelsalz und titrirt den Ueberschuss des letzteren mit Chamäleon. Handelt es sich nur um die Chrombestimmung, so oxydirt man direkt die durch Kochen der Probe mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene und mit 100 bis 200 Kubikcentim. Wasser verdünnte Lösung kochend heiss mit Chamäleon in angegebener Weise bis zum Eintritte stärkerer Ausscheidung von Mangandioxyd, filtrirt, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser auf 1 Liter, reducirt mit Eisendoppelsalz und titrirt den Ueberschuss desselben mit übermangansaurem Kalium.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens wird nach R. W. Atkinson[2]) z. B. das gut getrocknete Eisenerz durch Kochen mit concentrirter Salzsäure aufgelöst, die Lösung von Eisenchlorid reducirt und mit Kaliumbichromat und Ferricyankalium titrirt.

---

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 463.
2) Chemic. News 49 S. 217.

Die Reduction kann mit Zink, Zinnchlorür oder besser Schwefligsäure vorgenommen werden. Die filtrirte Eisenchloridlösung wird mit Ammoniak neutralisirt und eine concentrirte Lösung von Ammoniumbisulfid und kochendes Wasser zugefügt; dann wird mit Schwefelsäure angesäuert und 1/2 Stunde gekocht, um die überschüssige Schwefligsäure zu entfernen. Die Titration wird mit Kaliumbichromatlösung (1 Kubikcentim. entspricht 0,00025 Grm. Fe) unter Anwendung von frischem Ferricyankalium als Indicator ausgeführt.

Nach L. Crismer[1]) wird die zu untersuchende Ferrisalzlösung bis zum Sieden erhitzt. Dann lässt man aus einer Bürette eine Zinnchlorürlösung von beliebigem Gehalte in die Eisenlösung laufen, bis dieselbe entfärbt ist, und fügt einen kleinen Ueberschuss hinzu. Die Lösung wird dann rasch abgekühlt und derselben 5 Kubikcentim. einer Jodkaliumlösung 1 : 5, 1 Kubikcentim. Stärkelösung und 10 Kubikcentim. im Verhältniss 1 : 5 verdünnter Salzsäure zugefügt. Hierauf lässt man aus einer Bürette eine Lösung von Kaliumchromat zutropfen, bis die Lösung blau gefärbt ist. Das Kaliumchromat setzt das Jod des Jodkaliums in Freiheit; das Jod wird vom Zinnchlorür absorbirt und färbt die Stärke, wenn die Oxydation beendet ist. Ein Tropfen der Kaliumchromatlösung genügt, um die Blaufärbung hervorzurufen. Die Menge des verbrauchten Kaliumchromates gibt den Ueberschuss des Zinnchlorürs an. — Um jetzt den Titre der Zinnchlorürlösung zu bestimmen, wendet man 10 oder 20 Kubikcentim. dieser Lösung an, welcher man so viel gekochtes, destillirtes Wasser zusetzt, dass man ungefähr denselben Grad der Verdünnung erreicht, den vorher die Eisenlösung hatte. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen: $Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2$ und $SnCl_2 + 2HCl + J_2 = SnCl_4 + 2HJ$.

G. Bruel[2]) empfiehlt salicylsaures Natrium als Indicator bei der Titrirung des Eisens mit Thiosulfat.

Zur Gewinnung von Mangan- und Kobaltoxyd wird nach H. Herrenschmidt und M. Constable in Sidney (D. R. P. Nr. 27168) das fein gepulverte Kobalt oder Mangan haltige Erz mit so viel Eisenvitriol versetzt, als erforderlich ist, die Oxyde der Metalle in schwefelsaure Oxydule zu verwandeln. Wenn das Erz nicht nass gemahlen wird, so muss Wasser zugesetzt werden, um einen Brei herzustellen. In diesem Zustande wird die Masse eine halbe Stunde lang in einem geeigneten Gefässe gekocht; während dieser Zeit werden alle Oxyde in schwefelsaure Oxydule umgewandelt und durch die Flüssigkeit, in welcher sie gekocht worden, in Auflösung erhalten. Die Lösung wird decantirt und aus dem dicken Bodensatze der zurückgebliebene Rest der schwefelsauren Oxydule ausgewaschen. Alsdann wird die Lösung mittels irgend einer der bekannten Arten zur Verwandlung der genannten schwefelsauren Oxydule in Oxyde behandelt.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 646.
2) Compt. rend. 97 S. 954.

Die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering in Berlin (D. R. P. Nr. 28782) leitet zur Herstellung von übermangansauren Salzen durch eine wässerige Lösung eines mangansauren Salzes den elektrischen Strom; es entsteht das Permanganat neben dem Hydroxyd des betreffenden Metalles und neben freiem Wasserstoff. Werden die Elektroden durch poröse Scheidewände getrennt, und die negative in die mit Wasser, die positive in die mit Manganat gefüllte Abtheilung eingeführt, so scheidet sich in der letzteren das Permanganat aus, während in der ersteren das Hydroxyd des betreffenden Metalles unter Wasserstoffentwickelung auftritt.

Zur Herstellung von Baryumpermanganat zersetzt man nach G. Rousseau und B. Bruneau[1]) eine kalt gesättigte Lösung von 100 Th. übermangansaurem Kalium mit 300 Kubikcentim. Kieselfluorwasserstoffsäure von 30° B. und neutralisirt das Filtrat mit 260 Grm. Baryumhydrat. Das Filtrat wird zur Krystallisation verdunstet.

Bei der Titrirung des Mangans in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat scheint nach C. Anger[2]) der Eisengehalt der Lösung die normale Reaction zu stören, indem vielleicht das Eisenhydrat selbst Manganoxydul mit niederreisst und so an seiner Wirkung auf das Permanganat hindert; denn je mehr Eisen mit zu fällen ist, desto weniger Eisenlösung wird zur Entfärbung verbraucht, desto höher erscheinen die Mangangehalte. Vielleicht lässt sich jede Bestimmung mit dem gleichen Coëfficienten durchführen, wenn man den Wirkungswerth der Permanganatlösung für einen bestimmten Eisengehalt ermittelt und durch Zufügen von reiner Eisenchloridlösung zu den Manganlösungen immer auf nahezu denselben bringt, für welchen der Coëfficient berechnet ist (vgl. S. 19, 23 u. 141).

Nach C. Holthoff[3]) ist folgendes Verfahren zur Bestimmung von Mangan besser als das von Wolff (J. 1883. 438) angegebene. Ist die Trennung vom Eisenoxyd mit essigsaurem, besser mit kohlensaurem Ammoniak bewirkt und in letzterem Falle das Filtrat angesäuert, so verdünnt man so stark, dass auf jedes Decigramm erwarteten Mangans mindestens 0,5 Liter Flüssigkeit kommt. In die kalte und während dessen kalt zu haltende Lösung trägt man nun allmählich Brom ein und sucht dasselbe durch Bewegen der Flüssigkeit thunlichst zu lösen. Ist so viel Brom eingerührt, dass die Flüssigkeit deutlich roth geworden und sind noch einige Tropfen Brom in Substanz am Boden vorhanden, so gibt man unter starker Bewegung der Lösung thunlichst rasch im dünnen Strahle höchst concentrirtes Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse zu. Bei grösseren Mengen Flüssigkeit muss man Ammoniaklösung vom specifischen Gewichte 0,88 bis 0,90 wählen, bei geringen Mengen genügt solches von 0,925 spec. Gew. Unter starkem Aufschäumen der Lösung durch entweichenden Stickstoff färbt sich die Flüssigkeit sofort schwarz

1) Bullet. de la Soc. de chim. 41 S. 246.
2) Stahl und Eisen 1884 S. 159.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 491.

von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd. Man erhitzt nun ungesäumt über einem guten Brenner auf einer Eisenplatte thunlichst schnell eben zum Aufkochen, wobei die Flüssigkeit rasch hell wird, während der Manganniederschlag sich zusammenballt, und filtrirt sofort auf ein ziemlich grosses Filter ab. Können in der Zone, welche die Höhe der Flüssigkeit beim Kochen einnahm, haftende, kleine Mengen Niederschlag durch Reiben mit einem grossen, passend gebogenen und mit schwarzem Gummischlauch bekleideten Glasstabe nicht weggebracht werden, weil die Glaswand an dieser Stelle zufällig durch die vom Brenner aufsteigenden heissen Gase überhitzt war, so löst man solche in einigen Tröpfchen starker Salzsäure, spült die Lösung in ein Becherglas, versetzt mit etwas Bromwasser, fällt mit Ammon, kocht und filtrirt, wenn das Auswaschen des Hauptniederschlages nicht schon zu weit vorgeschritten ist, mit diesem, sonst auf ein kleines Extrafilterchen, die wenigen Decimilligramme Niederschlag ab; dasselbe wird dann zuerst im Platintiegel verascht. Der äusserst voluminöse Niederschlag von Mangansuperoxyd ist sehr lange auszuwaschen, hält ausserordentlich viel Flüssigkeit in seinen Zwischenräumen fest und ist ohne Ansaugen an die Filterwände nur schlecht zu trocknen. Obwohl derselbe überraschend gut filtrirt, benutzt man daher mit Vortheil ein Saugfilter. Den noch feuchten Niederschlag erhitzt man im schrägliegenden Platintiegel vorsichtig vom Rande aus, glüht und wägt als Mn_3O_4. — Ist bei diesem Verfahren blos die Trennung vom Eisenoxyd erforderlich, so kann man Mengen bis 0,15 Grm. Mangan in 3 Stunden auf die Wage bringen. Sind keine grösseren Mengen von Kupferoxyd, Kalk und Magnesia, ist kein Zinkoxyd und kein Baryt vorhanden, so ist die Bestimmungsmethode durchaus genau. Baryt, Kupfer und Zink können, wenn auch mit viel Zeitverlust, vorher entfernt werden, in der Trennung von den Erdalkalien liegt indess eine fatale Fehlerquelle der Bestimmung des Mangans als Dioxyd, wie überhaupt in der Schwierigkeit der Trennung des Mangans von Erden offenbar die Ursache so häufig vorkommender Differenzen der Resultate verschiedener Analytiker zu suchen ist. Auf den meisten Hütten ist es bis jetzt üblich, der Einfachheit halber die Manganbestimmungen in Erzen und Eisensorten nach Abscheidung des Eisens mit essigsaurem Natrium durch Fällen mit Brom oder Chlor zu machen. Der Mangansuperoxydniederschlag wurde meist direkt geglüht und als Mn_3O_4 gewogen, obwohl derselbe nicht nur einen auch von Wolff gerügten Gehalt an Alkali, sondern stets etwa vorhandenes Kobalt und Nickel, auch fast ganz den bei manchen Eisensorten vorhandenen Kupfergehalt, wie den bei manchen Erzen vorhandenen Zink- und Barytgehalt, endlich zum grossen Theil den so häufig vorkommenden Gehalt an Kalk und Magnesia einschliesst. Benannte Oxyde kommen daher mit zur Auswägung als Mn_3O_4 und erklärt es sich, wie es möglich ist, dass sonst tüchtige Analytiker selbst 10 Proc. zuviel Mangan finden konnten. — Für genaue Versuche löst man daher den mit Brom und Ammon erhaltenen ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter warmer Salpetersäure, was

durch vorsichtiges Zugeben, schneller von Ameisensäure, besser von Oxalsäure, sowohl dann leicht gelang, wenn der Niederschlag noch feucht auf dem Filter war, als nach Trocknen desselben und Veraschen des Filters. Der Ueberschuss von Ameisensäure, der thunlichst ganz zu vermeiden, und ein kleiner nöthiger Oxalsäureüberschuss ist ohne Schwierigkeit durch Zufügen einiger Körnchen chlorsauren Kalis zu der zum Einkochen gestellten warmen Lösung zu entfernen; derselbe wird sofort in Kohlensäure verwandelt, welche schadlos in dem bedeckten, genügend geräumig zu wählenden Gefässe entweicht; wollte man die Salpetersäurelösung direkt eindampfen, so würde durch plötzliche heftige Oxydation unter Salpetersäurezersetzung Verlust nicht zu vermeiden sein. Nach Oxydation der Oxalsäure dampft man die Lösung ein, gibt erforderlichenfalls hoch concentrirte Salpetersäure zu, um die Concentration von 1,35 spec. Gew. zu erreichen, und dann erst in die erhitzte, darauf in die kochende, je nach dem Mangangehalt 50 bis 100 Kubikcentim. betragende Flüssigkeit kleine Mengen chlorsauren Kalis. Bei einiger Uebung erzielt man die Fällung des Mangans in Form eines dichten, pulverigen Dioxydniederschlages schnell und bis auf Bruchtheile von Milligrammen vollkommen. Die Flüssigkeit wird dann verdünnt und nach dem Absetzen gleich filtrirt. Der Niederschlag ist sehr bald ausgewaschen und leicht durch Glühen in Mn_3O_4 überzuführen. Für die überwiegend meisten Zwecke genügt im Eisenhüttenlaboratorium indess die vorbeschriebene, einfache Fällung und empfiehlt sich besonders ihrer schnellen Ausführung wegen, zumal wenn noch anderweitige Bestimmungen verlangt sind.

Kupfer- und Quecksilberverbindungen.

In Claudet's Silberextractionsverfahren ist ein Gehalt der Lösungen an Cu_2Cl_2 sehr schädlich, weil dasselbe beim Fällen des Silbers mit Jodzinklösung in Cu_2J_2 übergeführt wird ($Cu_2Cl_2 + ZnJ_2 = ZnCl_2 + Cu_2J_2$) und so einen Ueberschuss von Jod erfordert. Rawson[1]) prüfte folgende 3 Methoden zur Kupferchloridbestimmung: 1) Oxydation mit Kaliumbichromat, wobei Ferridcyankalium als Indicator verwendet wird. 2) Zufügen von sulfocyansaurem Kali und Auflösen des entstandenen wolkigen Niederschlages mit einer Lösung von Fe_2Cl_6 von bekanntem Gehalte. 3) Oxydation durch Permanganat. — Nur die letzte der 3 Methoden ergab genaue Resultate.

Die Darstellung von Kupfervitriol zur Amalgamation zu Dayton in Nevada geschah nach J. E. Gignoux[2]) anfangs dadurch, dass man das an Kupfer reiche Amalgamirsilber durch concentrirte Schwefelsäure schied. Später schmolz man dieselbe mit Schwefel zusammen, röstete die Masse todt und zog das Kupferoxyd durch ver-

1) Chemic. News 49 S. 161.
2) Engineering Mining Journ. 36 S. 244.

dünnte Schwefelsäure aus. Man hat den Process dann dadurch vereinfacht, dass man das Amalgam mit der Vorsicht abdestillirt, dass dasselbe nicht schmilzt oder überhitzt wird, wo dann eine poröse Legirung erfolgt, die sich leicht pulvern lässt. Man erhält hierbei das Metall als weisses dichteres Metall zunächst der Eisenretorte mit etwa 80 Proc. Silber, 15 Proc. Kupfer und 5 Proc. Eisen und Antimon und wenig Gold, dann als unedles Metall von röthlich brauner Farbe und schwammig, mehr in der Mitte der Retorte, mit etwa 90 Proc. Kupfer und Eisen und 10 Proc. Silber, Gold und anderen Metallen. Während einzelne Werke, z. B. das Atlaswerk, das weisse Metall unter erheblichem Kupferverlust raffiniren und das umgeschmolzene edle Metall mit 800 Taus. Feine verkaufen, andere aus dem Rohamalgam mit heissem Quecksilber in Wiegand's Digestor das meiste Silber ausziehen, wobei nach der Destillation Metall mit 900 Feinsilber erfolgt, so wird auf dem Dayton Werke sowohl Weissmetall, als auch unedles braunes Metall mit einem Hammer in eigrosse Stücke zerschlagen, in einem Flammofen, wobei es brüchig wird, auf einer chilenischen Mühle zerkleinert, gesiebt, das Siebfeine nochmals in Posten von 250 Kilogrm. geglüht, gesiebt und in mit Blei ausgekleideten Bütten mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserdampfzuführung ausgezogen. Der Rückstand wird nochmals mit Säure, dann auf Filtern mit Wasser ausgewaschen, deren falscher Boden mit Mousselin überzogen ist, getrocknet und auf Silber mit 700 Feine geschmolzen, welches dann bei der Goldscheidung mit concentrirter Säure Silber mit 997 bis 999 Feingehalt gibt. Die Kupferlösung lässt man noch zur Ausfällung aufgelösten Silbers über Kupfer laufen, dann in mit Blei ausgeschlagenen Bütten krystallisiren. Nach 5 Tagen werden nach Ablassen der Mutterlauge die Kasten auseinandergenommen, der Vitriol auf Ablauftafeln gebracht.

In den letzten Jahren wurden viele Versuche ausgeführt, die Eigenschaft der Cuprammonium- und Zinkammonium-Verbindungen, Cellulose zu lösen, technisch zur Darstellung einer Art Pergament zu verwerthen. Der ursprünglich von J. Scoffern[1]) angegebene Process wird jetzt von der Patent Waterproof Paper and Canvas Company in den Canal Works zu Willesden Junction im grossen Maassstabe ausgeführt und besonders für Seile, Papier und Segeltuch verwendet. Die betreffenden Stoffe werden dabei so lange in eine concentrirte Cuprammoniumlösung getaucht, bis die äusseren Fasern ganz gelatinirt sind. Beim Trocknen auf Dampftrommeln entsteht aus denselben eine dichte Schicht. Um dickere Pappe darzustellen, werden mehrere dünnere Blätter mit einander durch das Bad gezogen, gepresst und getrocknet. Bei vorsichtigem Trocknen verbindet sich das Kupfer mit der Faser zu einer grünen Verbindung; diese bewahrt die so behandelten Stoffe auch vor Insekten und Schwämmen. Anstatt Cuprammoniumhydroxyd kann man eine Mischung mit der Zinkverbindung anwenden; letztere allein

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. *121.

arbeitet schlecht. Bei den Cuprammoniumsalzen ist die Pectinisirungskraft bedeutend geringer. Die angewendete Kupferlösung enthält nach C. A. Wright (Engl. P. 1883. Nr. 737) etwa 100 bis 150 Grm. Ammoniak und 20 bis 25 Grm. Kupfer in 1 Liter; dieselbe wird im Grossen dargestellt durch die Einwirkung von starker Ammoniakflüssigkeit auf Kupferspäne in Gegenwart eines Luftstromes. Aus Messingspänen lässt sich auf die gleiche Weise eine Mischung von Kupfer und Zinkammoniumhydroxyd erhalten. Zink allein wird auf diese Weise wenig angegriffen. Bei den Versuchen über Ammoniakmengen, welche aus einer wässerigen Lösung durch einen Luftstrom fortgerissen werden, zeigte sich, dass beim Lösen von 11,4 Kilogrm. (25 Pfund engl.) Kupfer in Ammoniakflüssigkeit (150 Grm. NH_3 in 1 Liter) 2 bis 9 Kilogrm. (5 bis 50 Pfund) Ammoniak je nach der Temperatur durch den Luftstrom fortgerissen werden. Dieses Ammoniak wird in der Praxis in Form von verdünnter Kupferlösung wieder gewonnen. Die Löslichkeit des Kupfers, wenn es mit Ammoniak und Luft behandelt wird, nimmt mit steigender Concentration bedeutend ab. Auch bei der besten Absorption wird nur ein geringer Theil des durchgehenden Sauerstoffes der Luft zurückgehalten. Wenn die Stärke der Kupferlösung 12 bis 15 Grm. in 1 Liter nicht übersteigt, so ist dieselbe sehr beständig; dieselbe ist auch ein ausgezeichnetes Conservirungsmittel für Holz. Die von der oben genannten Gesellschaft mit dem Kupferverfahren dargestellten Waaren gehen im Handel allgemein unter dem Namen „Willesden fabrics“.

Zur Trennung des Kupfers von Cadmium empfiehlt P. Gucci[1]) folgendes Verfahren: Zu der Flüssigkeit, aus welcher vorher das Wismuth mit überschüssigem Ammoniak niedergeschlagen ist, und welche noch Kupfer und Cadmium enthält, fügt man Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure oder Schwefelsäure so lange hinzu, bis sich die Hydrate beider Metalle wieder gelöst haben. Dann setzt man eine Lösung von (10 Proc.) Ammoniumbenzoat in schwachem Ueberschuss hinzu, wodurch Kupferbenzoat niederfällt. Das Cadmium wird dann am besten mit Ammoniak und Schwefelammonium nachgewiesen. Durch geringen Ueberschuss von Ammoniumbenzoat gelingt die Trennung der beiden Metalle so vollkommen, dass man sich dieser Methode mit Vortheil auch bei der quantitativen Analyse bedienen kann.

Bleiverbindungen.

Nach F. M. Lyte in London (Engl. P. 1882. Nr. 1721) bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Chlorkalk auf Chlorblei in wässeriger Lösung das Bleisuperoxyd nur langsam nach der Formel:

$$CaO_2ClH + PbCl_2 + H_2O = PbO(OH)_2 + CaCl_2 + HCl.$$

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884.

Beim Erwärmen des Gemisches entwickelt sich Chlor: $PbO(OH)_2 + 4HCl = PbCl_2 + 3H_2O + Cl_2$. Um dies zu vermeiden, wird das Chlorblei, in heisser Chlorcalciumlauge gelöst, in ein Gemisch von Chlorkalk und Kalkmilch gegossen:

$$2PbCl_2 + Ca(OH)_2 + 2Ca.OCl.OH = 2PbO(OH)_2 + 3CaCl_2.$$

Man erhält ferner Bleisuperoxyd, wenn man in ein Gemisch von 2 Mol. Chlorblei und 3 Mol. Kalkhydrat Chlor einleitet (vgl. J. 1883. 442).

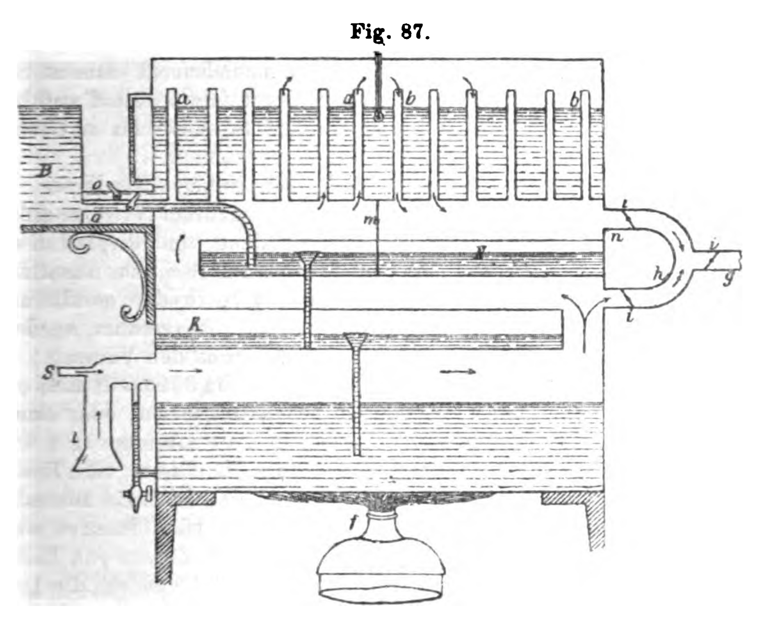
Nach S. H. Cohn in Wörlitz (D. R. P. Nr. 25 143) wird zur Gewinnung von Ockerfarben ein Gemenge von Chlorblei und Bleioxyd mit etwas Salpetersäure, Alaun und Kaliumdichromat versetzt und mit Wasser angerührt, worauf man so lange Schwefelwasserstoff zuführt, bis man den gewünschten Farbton vom hellsten Ockergelb bis zu Umbra erreicht hat.

M. Roth und G. Sylvester in Milwaukee (Nordamer. P. Nr. 292 119) wollen durch eine Lösung von essigsaurem Natrium einen elektrischen Strom leiten unter Verwendung von Bleiplatten als Pole. Am positiven Pole soll sich dann essigsaures Blei, am negativen aber freies Natron bilden, durch deren Mischung Bleihydrat gefällt und durch Einleiten von Kohlensäure in Bleiweiss übergeführt werden. (Diese Angaben bedürfen wohl der Bestätigung durch den Versuch.)

E. V. Gardner in London (*D. R. P. Nr. 25 239) will Blei mit Graphit, Kohle, Platin (nach Bell namentlich mit Zinn) oder einem anderen gegen Blei elektronegativen Körper in einer Lösung von 1 Th. essigsaurem Blei oder 1 Th. Salpetersäure in 40 Th. Wasser, oder Essigsäure in 24 Th. Wasser erwärmen. Es sollen sich basische Bleisalze oder Bleioxyd oder Bleisuboxyd bilden. Nach 1 bis 2 Stunden wird das Blei herausgenommen und die Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure oder Salpetersäure wieder benutzbar gemacht. Geschieht die Umwandlung des Bleies in Kammern, so soll es ebenfalls in irgend einer Weise mit Kohle oder Platin in Berührung gebracht werden. Ausserdem soll ozonisirte Luft eingeführt oder durch elektrische Entladungen in der Kammer selbst erzeugt werden. Diese Einführung von Ozon kann auch bei dem holländischen Verfahren verwendet werden, wobei man auch Kohlensäure und Dampf zur Beschleunigung des Processes einleiten kann, wie Gardner meint (ohne anscheinend zu berücksichtigen, dass das Ozon durch die in Zersetzung begriffenen organischen Massen sofort zerstört würde. F.). Die in die Kammern geleitete Kohlensäure soll möglichst rein, namentlich frei von Kohlenoxyd sein. Um dies zu erreichen und gleichzeitig Dämpfe von Salpetersäure oder Essigsäure einzuleiten, soll der Apparat Fig. 87 dienen. Derselbe wird aus dem Behälter *B* und der Röhre *o* mit Salzlösungen oder verdünnter Säure versehen. Das durch Verbrennung o. dgl. gewonnene Kohlensäuregas wird durch ein Rohr *l* in den Behälter eingeleitet, streicht zunächst über die im unteren Theile des Behälters enthaltene Flüssigkeit hinweg und kann nun je nach Stellung der Klappen *i* direkt durch Rohr *h* nach dem Rohre *g* entweichen, um in die Kammern geleitet zu

werden, oder es streicht über den Inhalt der Becken *K* und *N* hinweg durch die Rohre *a* in die obere Abtheilung des Behälters und durch die Rohre *b* wieder zurück in den rechts der Scheidewand *m* gelegenen Raum oberhalb des Beckens *N*, um dann durch das Rohr *n* nach *g* zu entweichen. Der Inhalt des Behälters wird durch eine Flamme *f* erwärmt und zur Verdampfung gebracht, wenn die Wärme der durch *l* eingeleiteten Gase nicht hinreichen sollte, um die Verdampfung herbei-

Fig. 87.
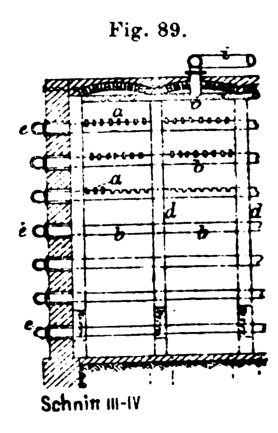


zuführen. Hierbei wird das durch die Röhren *a* bis *b* streichende Gas eine Vorwärmung der zu verdampfenden Mischungen oder Lösungen bewirken. Bei *S* soll man Luft oder Sauerstoff einleiten, um eine Oxydation des Kohlenoxydgases herbeizuführen (die Möglichkeit dieser Reaction muss Referent bestreiten). — Bei der praktischen Ausführung dieses Verfahrens soll man nun nach Gardner folgendermaassen verfahren. Die mit dem in beschriebener Weise vorbereiteten Bleie beschickte Zersetzungskammer wird geschlossen, durch Einlassen von Dampf oder in anderer Weise so weit erwärmt, dass die Temperatur auf 50° steigt, und auf dieser Höhe 3 bis 4 Stunden erhalten, so dass der Gesammtinhalt der Kammer gleichmässig erwärmt ist. Alsdann leitet man während 24 Stunden Essigsäure bezieh. Salpetersäure oder eine Mischung beider in dem Maasse ein, dass die Temperatur in der Kammer nicht unter 43° sinkt, aber auch nicht über 52° steigt. Die genannten Dämpfe können auch mit atmosphärischer Luft vermischt sein. Im Verlaufe dieser Arbeitsperiode kann auch die Einleitung oder Bildung von Ozon stattfinden, während die Feuchtigkeit in der Kammer

mässig gehalten wird. Hierauf steigert man während weiterer 24 Stunden die Temperatur so, dass sie zwischen 52 und 55° schwankt, während innerhalb einer weiteren Periode von 48 Stunden die Temperatur nicht unter 50° sinken und nicht viel über 57° steigen darf. Nunmehr beginnt die Einleitung der Kohlensäure und zwar wird dieselbe zunächst 2 Stunden lang allein oder mit Luft gemischt eingeführt; hierauf hört man mit der Zuleitung von Kohlensäure auf und leitet 4 Stunden lang Essigsäure- und Salpetersäuredämpfe ein, hierauf wieder Kohlensäure u. s. w., so dass während einer Arbeitsperiode von 6 Stunden während 2 Stunden Kohlensäure eingeführt wird. Je nachdem die Bildung des Bleiweiss fortschreitet, etwa nach 4 bis 5 Tagen, wird die Einführung der Kohlensäure während 2 Stunden auf alle 4 Stunden und schliesslich während 4 Stunden auf alle 6 Stunden vorgenommen. Nach Verlauf von 7 bis 14 Tagen ist das Blei ganz oder zum grössten Theile in Bleiweiss umgewandelt. Für gewisse Fälle ist es angebracht, während der ersten 24 Stunden nur Salpetersäuredämpfe allein und hierauf Essigsäuredämpfe, Luft oder Sauerstoff und Wasserdämpfe allein, oder aber auch ein Gemisch von Essigsäure-, Salpetersäure- und Wasserdämpfe nebst Sauerstoff oder Luft zur Beendigung der Umwandlung zu verwenden. — J. C. Bell[1]) bezeichnet das Verfahren als eine der werthvollsten und wissenschaftlich bedeutendsten Erfindungen der Neuzeit (?).

Um die Bleiweissbildung zu beschleunigen und das Stauben des Bleiweiss bei der Entleerung der Kammern zu verhindern, werden nach H. Kirberg in Hilden bei Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 27 398) die zu oxydirenden Bleiplatten dachförmig auf die in den Kammern befindlichen Latten *a* (Fig. 88 bis 90) aufgehängt. Die Trägerplatten *b*

Fig. 88.

Fig. 89.

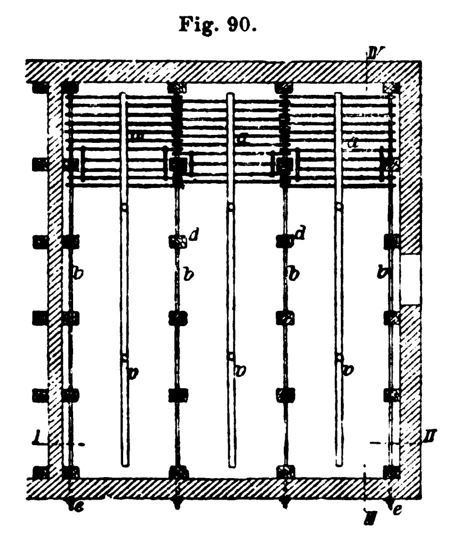


gehen frei von einem Kammerende durch Schlitze *c* der Trägerplatten *d* durch die Kammerumfassungsmauer des anderen Endes und stehen hier noch um ein Stück *e* vor. In den Schlitzlöchern *c* hängen diese Träger-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 348.

latten in beweglichen, aus rundem Messingdraht gefertigten Hängebügeln, welche in den Bolzen g ihren Drehpunkt haben, so dass die Latte b durch Aufschlagen mittels eines Hammers auf dem Lattenkopf e in schwingende Bewegung versetzt werden kann. Der auf die Latte b ausgeübte Stoss theilt sich den daraufliegenden Latten a und somit auch den auf diesen hängenden Bleiplatten mit, wodurch das Herabfallen der auf den Blechen gebildeten pulverförmigen Oxydmasse, somit ein Freilegen frischer metallischer Bleiflächen herbeigeführt und daher die Bleiweissbildung begünstigt werden soll. Die Mauerlöcher können durch Gummihosen geschlossen werden. Um keinen Bleiweissstaub bei der Entleerung der Kammern entstehen zu lassen, wird vorher ein Absperrhahn der Wasserleitung i geöffnet, in Folge dessen das Wasser aus den unter der Kammerdecke liegenden gelochten Kupferrohren v in Form eines Sprühregens sich über den ganzen Kammerinhalt ergiesst, welcher das Abspülen der Oxydmasse von den Bleiplatten herbeiführt.

Fig. 90.



Nach G. Hand-Smith in London (Engl. P. v. 25. Dec. 1883) soll zur Herstellung von Bleiweiss Blei in Kammern der Wirkung von Säuredämpfen und Luft ausgesetzt werden, welche man unter Druck einführt.

Als unschädliches Bleiweiss empfiehlt Freemann [1]) ein trocknes Gemenge von schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Zink, welches sich angeblich gut mit Firniss mischt und an Deckkraft selbst die besten Bleiweisssorten übertrifft.

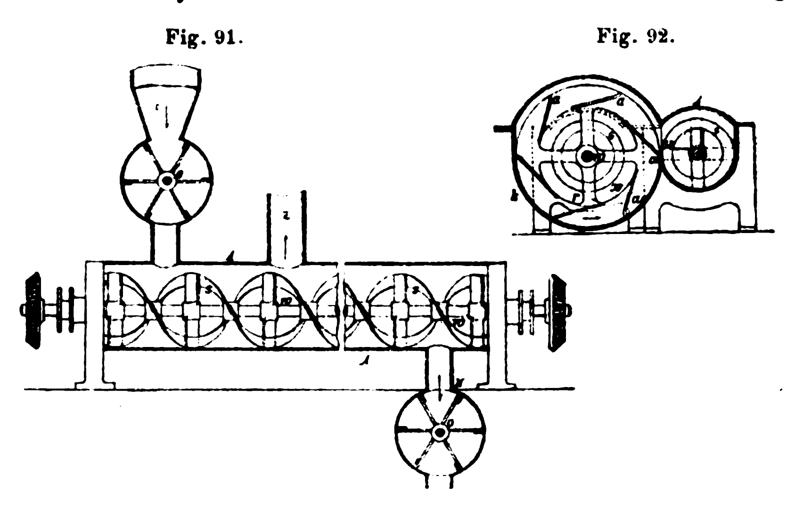
Versetzt man nach A. W. Blyth [2]) eine neutrale farblose bleihaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Cochenilleauszug, so entsteht eine malvenblaue Färbung, bei sehr geringen Mengen Blei nur ein blauer Stich in der rothen Farbe. Diese Reaction soll zum Nachweise von Blei im Trinkwasser besonders geeignet sein, doch wird sie ähnlich auch durch Kupfer in sehr grosser Verdünnung hervorgerufen.

Um das für die Bleiweissfabrikation bestimmte Blei zu granuliren, lässt J. C. Martin in Richmond, England (*D. R. P.

1) Journ. Soc. of Arts 32 S. 1022.
2) Analyst 1884 S. 41.

Nr. 28 322) dasselbe auf einen drehbaren Cylinder fallen, unter welchem drehbare Schaber angebracht sind, um das anhaftende Blei abzustreichen. Ausserdem kann, um das Anhaften des Bleies auf dem Cylinder zu erschweren, durch eine mit Kautschuk oder Leder überzogene Walze auf den Cylinder Graphit oder Speckstein übertragen werden. — Das fertige Bleiweiss soll in einer Reihe geschlossener Cylinder *A* (Fig. 91 und 92) getrocknet werden, wovon jeder eine aus Kupferbändern hergestellte Schnecke *s* zum Vorschieben des Bleiweiss enthält. Der Einfalltrichter *t* führt zu einer cylindrischen Kammer, in welcher sich eine Welle *o* lang-

Fig. 91. Fig. 92.



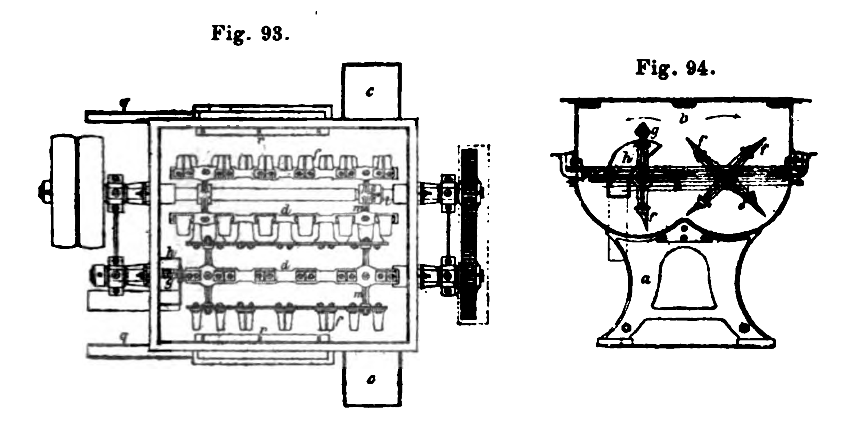
sam dreht, auf der mit Leder besetzte Platten sitzen, um das einfallende Bleiweiss langsam den Trockencylindern zuzuführen. Die cylindrische Kammer *k* bildet eine vergrösserte Fortsetzung der Röhren *A* und enthält ein auf der Welle *w* befestigtes Schaufelrad *r*. Die Schaufeln *a* sind so gestellt, dass bei ihrer Drehung in der Pfeilrichtung das Bleiweiss aus der Kammer *k* in das Ende des zweiten Troges geschafft wird. Ist somit das Bleiweiss am Ende des ersten Rohres angekommen, so fällt dasselbe in die Kammer *k* durch die Oeffnung *x* in den Seiten des Rades *r* und durch die Räume zwischen den Schaufeln *a*, so dass beim Weiterdrehen des Schaufelrades das Bleiweiss an dem inneren Umfange der Kammer *k* hochgetragen wird, bis dasselbe durch die Oeffnung *u* in den zunächst liegenden Trog *a* fällt. Hier wird das Bleiweiss durch eine Schnecke *s* in umgekehrter Richtung geführt und verlässt schliesslich den Apparat durch die Oeffnung *N* des letzten Troges. Die zum Trocknen bestimmte heisse Luft tritt durch einen Stutzen oben auf der einen Seite im Cylinder ein und entweicht auf der anderen Seite durch ein Rohr *z* [1]).

---

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 254 S. *489.

Der Waschapparat zur Trennung des Bleiweiss von unangegriffenem Blei von H. Kirberg in Hilden bei Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 28 528) soll wirksamer sein und weniger leicht in Unordnung kommen als der von Horn (vgl. J. 1883. 443) angegebene Apparat. Wie aus Fig. 93 und 94 zu ersehen ist, nimmt der auf Gussfüssen *a* aufgeschraubte, oben in der ganzen Breite mittels Holzdeckels verschlossene kupferne Bottich *b* durch die an den letzteren angenieteten

Fig. 93. Fig. 94.



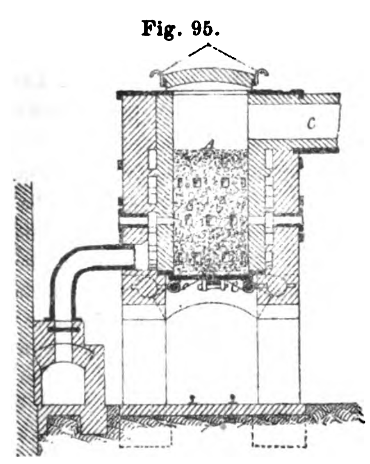
Trichter *c* die in ihre Bestandtheile zu trennende Oxydmasse sowie die dazu nöthige Schlemmflüssigkeit auf. Die beiden mittels Riemenscheibe und zweier Zahnräder nach der Mitte des Apparates hin sich drehenden Haspel *d* bewirken mittels der auf die Längsleisten *e* derselben aufgeschraubten Wurfschaufeln *f* ein inniges Durcheinanderwühlen und dadurch ein schnelles Trennen der Oxydmasse in ihre einzelnen Bestandtheile. Die durchlöcherte muldenförmige Auswurfsschaufel *g*, welche die von Oxyd befreiten Bleitheile vom Boden des Bottiches aufnimmt und in den Ausfalltrichter *h* wirft, ist an ihrem oberen Ende auf einem am Arme *i* festsitzenden Bolzen drehbar, wogegen dieselbe am unteren Theile mittels Schraube, je nach der zu benöthigenden Auswurfmenge, nach vorn oder hinten gestellt werden kann. Um ein langsames oder schnelles Waschen von hartem bezieh. weichem Oxyde herbeizuführen, wird die Kuppelung *l* geöffnet, wodurch das lose auf der Achse sitzende Haspelkreuz *m* etwas gedreht werden kann, indessen das zweite Kreuz fest bleibt, so dass dadurch die Haspelleisten *e* und die Wurfschaufelflächen in eine Schrägstellung zur Längsrichtung des Apparates gebracht werden, wodurch die Geschwindigkeit der Fortbewegung der Massen nach der Auswurfseite geregelt wird. Nach der gewünschten Verstellung der Längsleisten *e* wird die auf jeder der beiden Achsen sitzende Kuppelung *l* wieder geschlossen und durch Festschrauben gegen selbstthätiges Lösen gesichert. Das mit Bleioxyd geschwängerte Waschwasser fliesst durch die in der Höhe der Flüssigkeit liegenden Siebe *o* in vorgenietete, mit

Klappendeckel geschlossene Kästen durch die Rinnen *q* in die Schlemmbottiche ab. Die vor den Sieben *o* hängenden und behufs leichter Reinigung derselben leicht zu entfernenden, unten offenen Schutzkästen *r* verhindern ein Eindringen von kleinen metallischen Bleitheilen in die Siebe, indem die Bewegungsrichtung der Oxydmasse und somit auch etwa mitgerissene metallische Bleitheile an den Seitenwänden des Apparates nach unten gehen.

Zink- und Cadmiumverbindungen.

Zur Herstellung von Zinkoxyd werden nach F. C. Glaser in Berlin (*D. R. P. Nr. 28 449) arme Zinkerze, deren Verhüttung nach den bisherigen Verfahren nicht mehr lohnend ist, mit der erforderlichen Menge Reductionskohle gemengt in einen Schachtofen *A* (Fig. 95) eingebracht, welcher nach unten durch mit Gegengewichten versehene und in Achsen bewegliche Bodenplatten *e* geschlossen ist; letztere werden beim Betriebe durch eine Lage Sand *s* vor Zerstörung durch die Hitze geschützt. Die Seitenwände des Ofens, welche aus feuerfestem Materiale bestehen, sind durch eine oder mehrere Reihen als Düsen bezieh. Formen dienende Oeffnungen durchbrochen, durch welche der Wind entweder kalt, oder erwärmt der Beschickung zugeführt wird. Im oberen Theile des Ofens können Oeffnungen zur Beobachtung der sich entwickelnden Zinkflammen angebracht sein, welche letztere durch den Kanal *c* zu entsprechenden Sammelvorrichtungen abgeführt werden. Der Ofen wird entweder auf Gewölbebogen, oder auf Eisensäulen gestellt, so dass unter denselben eiserne Wagen gebracht werden, welche zur Aufnahme der nach beendetem Processe durch die geöffnete Bodenplatte entfallenden Rückstände dienen.

Fig. 95.



Um beim Glühen von Schwefelzink zur Gewinnung eines weissen Farbstoffes die atmosphärische Luft abzuhalten, welche eine Verfärbung und Verminderung der Deckkraft bewirken würde, setzt Th. Mac Farlane, Montreal (Amerik. P. Nr. 296 858) beim Glühen Chlorzink hinzu, — Th. Griffith in Oxton (Engl. P. 1883. Nr. 750) dagegen Chlorammonium. Letzterer schlägt ferner vor die Lösung von schwefelsaurem Zink mit Schwefelbaryumlösung und schwefelsaurem Ammonium zu versetzen, das Gemenge zu verdampfen und dann zu glühen.

Zur Gewinnung eines von Nickel freien Schwefelzinks

verdampft Th. Moore[1]) die Lösung der beiden Metalle bis zur Entfernung des Säureüberschusses, löst in 20 bis 25 Kubikcentim. Wasser und fällt mit Schwefelammonium aus. Der Niederschlag wird unter Erwärmen in Cyankalium gelöst, auf 250 Kubikcentim. verdünnt, nach Zusatz einer Lösung von Natriumacetat mit Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Das ausfallende Zinksulfid lässt man sich absetzen und wäscht mit Natriumacetat und Schwefelwasserstoff haltendem Wasser aus. Das Filtrat wird mit Königswasser zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und das Nickel in bekannter Weise abgeschieden. — Th. B. Osborne[2]) empfiehlt die Fällung aus schwach salzsaurer Lösung.

Nach Versuchen von F. Nobbe[3]) über die Wirkung von Zink, Blei und Arsen auf Pflanzen ist Arsen ein äusserst heftiges Gift für Erbsen-, Hafer-, Erlen-, Buchweizen-, Mais- und andere Pflanzen. Schon eine Beigabe von 0,0001 Proc. zur Nährstofflösung bringt messbare Wachsthumsstörungen hervor. Arsen tritt dabei nur in sehr geringen Mengen in die Pflanze ein und ist es nicht möglich, erhebliche Mengen einzuführen. Die Wirkung des Arsens geht von den Wurzeln aus, deren Protoplasma zerstört und in seinen osmotischen Wirkungen gehindert wird; die Wurzel stirbt schliesslich ohne Zuwachs ab. Die oberirdischen Organe erfahren die Wirkung des Arsens zunächst durch starkes, von Erholungsperioden unterbrochenes Welken, welchem der Tod folgt. Zink wirkt schädlicher auf die Pflanzen als Blei. Bei einem Zusatze von 0,1 Proc. Zink zur Nährstofflösung gingen die Pflanzen schon nach 3 Tagen ein, während die mit gleichen Mengen Blei vergifteten Pflanzen etwa 3mal länger aushalten. Diese Metalle wirken aber selbst dann noch nachtheilig, wenn dieselben in so geringen Gaben angewendet werden, dass die Pflanzen äusserlich gesund erscheinen.

A. Baumann[4]) meint dagegen, dass kohlensaures Zink und Schwefelzink im Boden den Pflanzen nicht schaden, da deren Auflösung durch die Bodenbestandtheile verhindert werde. Durch Vegetationsversuche in Nährstofflösung hat sich ergeben, dass die Empfindlichkeit der Kulturpflanzen gegen Zinksulfatlösung eine viel grössere ist, als man bisher anzunehmen geneigt war, und die Vegetationsversuche in dem Sandboden liessen erkennen, dass auch im Boden dieses Salz eine schädliche Wirkung auszuüben vermag. Da die Zinkvitriollösung überdies in Folge seiner Umsetzungskraft mit den Kali-, Kalk- und Magnesiasalzen eine Auflösung und mithin Verminderung an diesen wichtigen Nährstoffen (ein Auswaschen) im Boden bewirkt, welche, falls ohnehin nur geringe Mengen derselben vorhanden sind, leicht verhängnissvoll für die Vegetation werden kann, so wird für den Landwirth kein Zweifel sein, dass seine Felder und Wiesen durch Berieselung mit Abwässern

1) Chemic. News 50 S. 151.
2) Americ. Chem. Journ. 6 S. 149 und 152.
3) Landwirthschaftl. Versuchsst. 30 S. 381.
4) Landwirthschaftl. Versuchsst. 31 S. 1.

aus Zinkhütten oder damit verunreinigten Bächen sehr gefährdet werden müssen. — Wird die Frage aufgeworfen, ob ein Boden, dessen Ertragsfähigkeit in auffälliger Weise zurückgegangen ist, durch Zinkabwasser verdorben wurde, so wird die chemische Analyse des Bodens zu entscheiden haben; es muss im Boden entweder eine gegen Kalk und Magnesia überwiegende Menge Zinkoxyd eine Verringerung des Kaligehaltes oder eine, wenn auch geringe Menge in reinem oder kohlensäurehaltigem Wasser löslichen Zinksalzes sich nachweisen lassen. Keinesfalls kann der Nachweis, dass überhaupt Zinkoxyd bis zu 2 oder 4 Proc. vorhanden ist, allein genügen. Denn das Zink kann neben viel Kalk und Magnesia in unlöslicher Form vorhanden sein; unlösliche Zinksalze vermögen aber in dieser Menge im Boden keine schädliche Wirkung zu äussern. Handelt es sich darum, einen durch Zinksulfat verdorbenen Boden wieder aufzubessern, so wird man demselben solche Stoffe zuzuführen haben, welche sowohl das etwa vorhandene, gelöste Zink unlöslich machen, als auch die Auflösung des unlöslichen verhindern; in erster Hinsicht hat sich Humus besonders wirksam erwiesen. Es wird deshalb eine Düngung mit Moorerde den besten Dienst leisten. Ist dieselbe nicht leicht erhältlich, so muss mit reichlichem Stalldünger, Thon oder Mergel geholfen werden. Letzteren hat bereits Freytag zu diesem Zweck vorgeschlagen. Unter allen Umständen muss mit Kalk oder Mergel gedüngt werden, um einer Wiederlösung der absorbirten Zinksalze entgegen zu arbeiten. Da überhaupt nur bei chlorophyllführenden Pflanzen eine Vegetationsstörung durch Zinklösung eintritt, so dürfte die Vermuthung, dass das Zink im Pflanzenkörper den Chlorophyllfarbstoff zerstört und damit den ganzen Assimilationsprocess aufhebt, begründet erscheinen.

Wismuth-, Antimon- und Arsenverbindungen.

M. Grossmann[1]) suchte das beste Verfahren zur Herstellung eines reinen Wismuthsubnitrates auszumitteln. Das verwandte Wismuth enthielt 0,124 Proc. Antimon, 0,2 Proc. Zinn, 0,286 Proc. Silber, 0,58 Proc. Arsen, Spuren von Selen und Eisen, 0,208 Proc. Blei, Kupfer, Zink und Nickel fehlten. Zunächst wurden 10 Th. Wismuth mit 2,5 Th. Schwefel im bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen, die Schmelze wurde nach dem Erkalten gepulvert, mit 15 Th. Kalilauge und 25 Th. Wasser $^1/_4$ Stunde lang gekocht und einen Tag digerirt. Dieses ist nöthig, weil geglühtes Schwefelarsen und Schwefelselen sehr langsam in Lösung geht; ausserdem wird durch die Kalilauge Zink, Blei und Kupfer entfernt. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, das Schwefelwismuth ausgewaschen und getrocknet. Dasselbe wurde langsam in 40 Th. kochender Salpetersäure gelöst, durch Glaswolle filtrirt, zur Krystallisation auf 30,1 Th. abgedampft und in bekannter Weise gefällt. Das Präparat war zwar chemisch rein, das Verfahren kann

1) Archiv der Pharm. 222 S. *297.

aber nicht zur Darstellung grösserer Mengen Wismuthsubnitrat empfohlen werden, weil der beim Einschütten des Schwefelwismuths in die Salpetersäure abgeschiedene Schwefel sich zusammenballt und das übrige Schwefelmetall dermaassen einhüllt, dass eine verhältnissmässig grosse Menge Salpetersäure zur Aufschliessung nöthig wird. — Nach Hager und Deschamps (vgl. J. 1881. 371) wurden ferner 10 Th. Wismuth nach und nach in 40 Th. im Wasserbade erhitzter Salpetersäure eingetragen, wodurch die Lösung bis auf einen braunschwärzlichen Rückstand von Zinn und Antimon erfolgte. Da die Flüssigkeit durch geringe Mengen Eisen und Untersalpetersäure gelb gefärbt erschien, so wurde sie aufgekocht und eine halbe Stunde digerirt, um das Eisen als unlösliches Oxyd abzuscheiden, alsdann durch Glaswolle filtrirt. Das klare grünliche Filtrat wurde nun unter Umrühren in ein Gemisch aus 40 Th. Salmiakgeist und 200 Th. Wasser eingetragen, das abgeschiedene Wismuthoxyd im leinenen Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen, wobei Silber, Arsen, Selen, Tellur (auch Kupfer und Nickel, wenn vorhanden) in Lösung bleiben, Zink und Blei aber mitgefällt werden. Diese letzteren wurden durch Kochen des noch feuchten Niederschlags mit 15 Th. Natronlauge und 15 Th. Wasser, Auswaschen mit warmem Wasser entfernt und der Rückstand getrocknet. In der Siedetemperatur ändert sich das voluminöse Wismuthhydrat in dichtes Oxyd um, wodurch es leicht auszuwaschen ist und etwa noch vorhandene Spuren Arsen fortgehen. 10 Th. des gelben Oxyds werden nun in 36,5 bis 38 Th. Salpetersäure von 1,185 spec. Gew. durch Erwärmen im Dampfbade gelöst und durch ein Bäuschchen Glaswolle in einen tarirten Kolben filtrirt. Von dieser Lösung, welche 30 Th. krystallisirtem Wismuthnitrat entspricht, goss man nun ein Viertel ab, versetzte die übrigen Dreiviertel mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, mischte darauf das erste Viertel hinzu und goss das Ganze unter Umrühren mit einem Glasstabe in dünnem Strahl in ein Becherglas mit 450 Th. kochendes Wasser. Nach längerem Umrühren wurde die Flüssigkeit abgegossen, der erhaltene Niederschlag von Wismuthsubnitrat im Filter gesammelt, mit 100 Th. Wasser ausgewaschen und bei einer Temperatur von 30° getrocknet; Ausbeute 8 Th. Das so erhaltene Wismuthsubnitrat ist schneeweiss und sowohl von Arsen und Selen, als auch von anderen Verunreinigungen völlig frei. — Obgleich das Verfahren der deutschen Pharmakopöe ein sehr gutes Präparat liefert, so kann es doch nicht als das beste bezeichnet werden, weil bei einem stark mit Arsen vermischten Wismuth durch Glühen mit Natriumnitrat wohl der grössere Theil desselben oxydirt wird, ein Theil des Arsens aber, wie die Erfahrung gelehrt hat, mit dem Wismuth legirt, nach dem Erkalten metallisch zurückbleibt und daher auch nicht von der Natronlauge angegriffen wird. Zudem ist man nicht sicher, dass der Rest an Arsen beim Auflösen in heisser Salpetersäure als unlösliches arsensaures Wismuth zurückbleibt und die Entfernung der übrigen Metalle durch Krystallisation ist nicht so sicher wie durch das vorige Verfahren.

Die zweite Auflage der deutschen Pharmakopöe hat zur Prüfung auf Arsen das von Gutzeit[1]) vorgeschlagene Verfahren aufgenommen, wonach die Probe in einem Reagircylinder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht und die Oeffnung mit durch einem Tropfen concentrirter neutraler Silbernitratlösung benetztes Filtrirpapier bedeckt wird; bei Gegenwart von Arsen wird der Tropfen dieser durch den Arsenwasserstoff anfangs citronengelb gefärbt, dann tritt von Aussen nach Innen Schwärzung des Fleckes ein. Wie nun Poleck und Thümmel[2]) zeigen, ist die Gelbfärbung des Filtrirpapiers der Bildung einer gelben Doppelverbindung nach der Formel $H_3As + 6AgNO_3 = Ag_3As.3AgNO_3 + 3HNO_3$ zu verdanken. Die von Aussen nach Innen vorschreitende Schwärzung des gelben Fleckens beruht auf einer Zersetzung der Doppelverbindung durch Wasser, indem sich metallisches Arsen ausscheidet: $Ag_3As.3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3AsO_3 + 3HNO_3$.

Beckurts[3]) hat die über dieses Untersuchungsverfahren zum Theil sich widersprechenden Angaben geprüft; danach kann die concentrirte Silbernitratlösung sowohl sauer, wie auch neutral verwandt werden, nur die gelben, beim Berühren mit Wasser sich schwarz färbenden Flecken sind als von Arsenwasserstoff herrührend anzusehen. Etwa vorhandene Phosphorigsäure, Phosphor und Hypophosphite, welche zur Bildung von Phosphorwasserstoffgas Veranlassung geben können, müssen durch Zusatz von Brom vor der Prüfung auf Arsen in Phosphorsäure umgewandelt werden, da, wie Poleck und Thümmel nachgewiesen haben, Phosphorwasserstoffgas in concentrirter Silbernitratlösung eine der obengenannten Arsen-Doppelverbindung entsprechende Phosphor-Doppelverbindung erzeugt, deren Fleck sich dem der Arsenverbindung ganz gleich verhält: $H_3P + 6AgNO_3 = Ag_3P.3AgNO_3 + 3HNO_3$ und

$$Ag_3P.3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + 3HNO_3 + H_3PO_3.$$

Dagegen sind die durch Antimon- und Schwefelwasserstoff entstandenen Doppelverbindungen nicht mit der des Arsens zu verwechseln, da sich der gelbe Fleck im letzteren Falle beim Benetzen mit Wasser nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit schwärzt und da die Antimonverbindung durch wenig Wasser nicht sogleich geschwärzt, sondern braunroth und erst später schwarz wird. Beckurts zeigt ferner in Uebereinstimmung mit Schlickum, Reichardt und Jassoy (vgl. J. 1883. 448), dass ein mit Wismutharseniat verunreinigtes Wismuthsubnitrat durch Kochen mit Natronlauge nicht glatt in salpetersaures, arsensaures Natrium und Wismuthoxyd, sondern wahrscheinlich auch in schwer zersetzbares basisch arsensaures Wismuth zerlegt wird. Es kann daher sowohl im Filtrat wie in dem im Wesentlichen aus Wismuthoxyd bestehenden Rückstande Arsen vorhanden sein. Da in alkalischer Lösung die Reduction der Arsensäure durch Wasserstoff nicht erfolgt,

1) Pharm. Zeit. 1879 S. 263.

2) Archiv der Pharm. 222 S. 1.

3) Pharm. Centralh. 1884 S. 197, 209 und 223; Archiv der Pharm. 222 S. 653 und 684.

ist die von der Pharmakopöe angegebene Prüfungsmethode nicht brauchbar, zumal das nach der Pharmakopöe dargestellte basische Wismuthnitrat das Arsen stets in Form von Wismutharseniat und nicht als Wismutharseniit enthält, welch' letzteres nach der in der Pharmakopöe vorgeschriebenen Probe allerdings zum Nachweis gelangen würde. — Beckurts empfiehlt daher die von Schlickum[1]) vorgeschlagene Prüfung des basischen Wismuthnitrates, nach welcher letzteres bis zum Rothglühen erhitzt und das erhaltene Wismuthoxyd nach dem Auflösen in Salzsäure und Zusatz von Zink auf Arsen geprüft wird. Beckurts vermochte mittels dieser Probe noch 0,002 Proc. Arsenigsäure nachzuweisen. Die von Hager[2]) vorgeschlagene Arsenprobe, wonach das basische Wismuthnitrat mit warmem Aetzammon geschüttelt und einige Tropfen des vom Wismuthoxyd abfiltrirten Filtrates auf dem Objectglase des Mikroskopes verdunstet wird, soll nach Beckurts nur Wismutharseniat, nicht aber Wismutharseniit erkennen lassen, da das entstehende Ammoniumarsenit flüchtig ist. — Beckurts hat ferner festgestellt, dass die Arsenprobe der Pharmakopöe empfindlicher ist, als das Verfahren von Marsh. Es gelang ihm so noch 0,002 Grm. Arsenigsäure nachzuweisen.

Carl Holthof[3]) zeigt, dass zur quantitativen Bestimmung des Arsens die von Mohr (Titrirmethode. 3. Aufl. S. 275) vorgegeschlagene Methode, welche auf der volumetrischen Bestimmung der Arsenigsäure mit Jod in schwach'alkalischer Lösung beruht, auch zur Arsenbestimmung nach der Trennung von Antimon bei Benutzung des Bunsen'schen Verfahrens anwendbar sei, da die Arsensäure mit Salzsäure ohne Entweichen von Arsenchlorür eingedampft und mittels Schwefligsäure vollständig zu Arsenigsäure reducirt werden könne.

C. Töllner[4]) erklärt den häufigen Gehalt des basischen Wismuthnitrates an Stickstofftetraoxyd dadurch, dass durch Einwirkung von Licht und Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit kleine Mengen von Salpetersäure in Freiheit gesetzt werden und letztere eine weitere Zersetzung in Stickstofftetraoxyd, Wasser und Sauerstoff erleide.

Nach F. C. Glaser in Berlin (D. R. P. Kl. Nr. 26632 vom 25. März 1883) wird eine durch Arsensäure oder Arsenigsäure verunreinigte concentrirte, möglichst neutrale Salzlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel einer der unten genannten, frisch bereiteten Sauerstoffverbindungen des Zinnes, Antimons oder Bleies versetzt, bis nach häufigem Durchrühren und 12stündigem Stehen die Abwesenheit des Arsens in einer abfiltrirten Probe mittels des Marsh'schen Apparates nachgewiesen werden kann. Dann wird in bekannter Weise durch Filtration oder Absetzen die Salzlösung von dem Nieder-

1) Pharm. Zeit. 1883 S. 418; 1884 S. 103.
2) Pharm. Centralh. 1871 S. 157; 1883 S. 129 und 300; vgl. auch 1884 S. 213, 443 und 538.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 378.
4) Pharm. Centralh. 1884 S. 377.

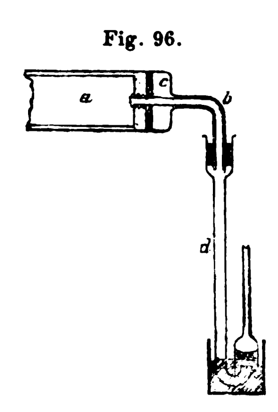
schlage getrennt, in welchem das Arsen in irgend einer Verbindung mit dem gewählten Zusatze enthalten ist. Durch Behandlung des ausgewaschenen Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure wird demselben das Arsen wieder entzogen und kann der Rückstand nach abermaligem Auswaschen mit Wasser zur Reinigung neuer Mengen Salzlösungen verwendet werden. Die erforderliche Menge des Zusatzes von Zinnsäure, Antimonsäure, antimoniger Säure oder Bleisuperoxyd richtet sich nach dem Arsengehalte der zu behandelnden Lösung; bei den gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen genügt ein Zusatz von 4 Proc. der Salzlösung.

Zur Herstellung von arsensaurem Natrium wird nach F. C. Blüthe (Engl. P. 1883. Nr. 3291) Arsenigsäure mit Chlornatrium gemischt in einem Ofen erhitzt; die entweichende Salzsäure kann in bekannter Weise wiedergewonnen werden.

Sauerstoff und Wasserstoff.

Zur schnellen Herstellung grösserer Mengen von Sauerstoff verwendet B. Tacke[1]) ein schmiedeeisernes Rohr *a* (Fig. 96) von 1 Meter Länge und 4 Centim. lichter Weite, welches an dem hinteren Ende (in der Figur abgebrochen gezeichnet) sorgfältig zugeschweisst ist, das vordere verengt sich zu einem Schraubengange von 1 Centim. Weite. Das 5 Millimeter weite eiserne Rohr *b* durchsetzt etwa 3 Centim. von dem einen Ende eine gasdicht ihm aufgelöthete Scheibe *c* vom Durchmesser des Rohres *a*. Dem 3 Centim. langen Stumpf des Rohres *b* ist ein Schraubengang angeschnitten, der in die Schraubenmutter des Rohres *a* passt. Nachdem letzteres mit 700 bis 800 Grm. $KClO_3$ so beschickt ist, dass eine Rinne für den Sauerstoffstrom frei bleibt, wird zwischen Kopf des Rohres *a* und die Scheibe *c* ein Bleiring gelegt und das Rohr *b* möglichst fest in *a* eingeschraubt. Kopf des Rohres *a* sowie Scheibe *c* tragen concentrische Ringe, in welche sich das Blei einpresst und einen gasdichten Schluss herstellt. Das Rohr *b* biegt sich etwa 8 Centim. abwärts und ist mit dem Glasrohre *d* von ungefähr 0,5 Centim. lichter Weite dadurch gasdicht verbunden, dass es in die Erweiterung des Rohres *d* mittels eines durchbohrten Korkes befestigt ist, über den, um jede Diffusion zu verhindern, Quecksilber geschichtet wird. Rohr *d* hat Barometerlänge und mündet unter Quecksilber in eine Glocke, die sich in eine Leitung fortsetzt. Die Glocke enthält über dem Quecksilber etwas Kalilauge,

Fig. 96.



1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. *1831.

um das entwickelte Gas zu waschen. Ein Bunsen'scher Dreibrenner bringt die Zersetzung des Kaliumchlorat in kurzer Zeit in Gang. Man schreitet mit dem Erhitzen des Rohres von hinten nach dem Kopfende. Die Entwickelung lässt sich, da nach Belieben geringere oder grössere Mengen Material in Angriff genommen werden können, gut reguliren und beliebig oft unterbrechen. Eine einmalige Füllung des Rohres *a* liefert etwa 200 Liter Sauerstoff.

Das Verfahren zur Herstellung von Sauerstoff mittels Baryumsuperoxyd von Brin (J. 1882. 458) wird beschrieben; der gewonnene Stickstoff soll zur synthetischen Herstellung von Ammoniak dienen [1]).

M. Herzog in Hoboken (Amer. P. Nr. 307041) will zur Gewinnung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft dieselbe über dünne Kautschukhäute leiten, durch welche Sauerstoff schneller diffundirt als Stickstoff (vgl. J. 1882. 461).

Berard [2]) lobt das von Egasse angegebene Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Zink und Salzsäure (vgl. J. 1882. 462). Der Wasserstoff wird namentlich zum Füllen von Luftballons angewendet, welche wegen des viel geringeren Eigengewichtes desselben erheblich kleiner und folglich auch handlicher sind als für Leuchtgasfüllung. 1 Kubikm. Wasserstoff kostet etwa 0,80 Mark; doch kann man auch das erhaltene Chlorzink zur Desinfection, Holzimprägnirung u. dgl. verwenden.

Das zur Füllung des lenkbaren Luftballons von Tissandier [3]) erforderliche Wasserstoffgas soll nach G. Tissandier [4]) aus Eisendrehspänen und verdünnter Schwefelsäure hergestellt werden. Das Eisen wird in 6 Meter hohe Cylinder *G* (Fig. 97 S. 416) gefüllt, welche aus 8 einzelnen 45 Centim. weiten Steingutröhren aufgebaut und mit einem Kitte aus geschmolzenem Schwefel, Harz, Talg und Glaspulver gedichtet sind. Die Schwefelsäure, gemischt mit 3 Vol. Wasser, tritt durch das Rohr *A* unten in das Eisen, während die gebildete Eisensulfatlösung durch das Rohr *B* und *C* abfliesst. Das entwickelte Wasserstoffgas steigt in dem mit Eisenstücken gefüllten inneren, aus verbleitem Kupfer hergestellten Rohre auf und entweicht seitlich durch das Rohr *T* zu einem Waschapparate und zwei mit Natron und Chlorcalcium oder mit gebranntem Kalke gefüllten Reinigern *E*. In der Glaskugel *H* befindet sich ein Thermometer und ein Hygrometer. Der Apparat liefert ununterbrochen stündlich bis 300 Kubikm. Wasserstoff.

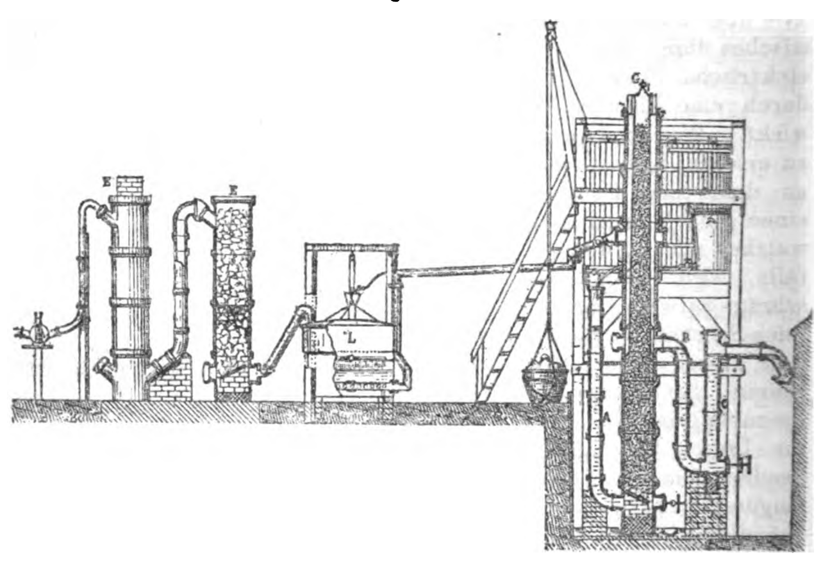
Nach Versuchen von S. v. Wroblewski [5]) konnte Wasserstoff unter einem Drucke von 100 Atm. in einem mit flüssigem Sauerstoffe gekühlten Rohre verflüssigt werden. Die Dichte des Wasser-

1) La Nature Nr. 586; Chem.-techn. Centralanz. 3 S. 22.
2) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 11 S. 197.
3) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *20.
4) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 11 S. *140.
5) Compt. rend. 98 S. 304; 99 S. 213.

stoffes wurde zu 0,033 berechnet, eine Grösse, welche gasförmiger Wasserstoff bei niedriger Temperatur und unter hohem Drucke ebenfalls erreicht.

K. Olszewski[1]) kühlte auf 160 Atm. gepressten Wasserstoff durch flüssigen, im Vacuum verdampfenden Stickstoff ab und ermässigte dann den Druck auf 40 Atm., wodurch der zurückbleibende Wasserstoff

Fig. 97.



verflüssigt wurde, aber so rasch verdampfte, dass der Stickstoff theilweise fest wurde. Der Stickstoff war verflüssigt unter einem Drucke von 60 Atm. und Abkühlung auf —142° durch Aethylen. — E. J. Mills[2]) berechnet den Siedepunkt des Wasserstoffgases zu —215°. An eine technische Verwendung von flüssigem Wasserstoff ist daher leider nicht zu denken.

M. Traube in Breslau (*D. R. P. Nr. 27163) hat beobachtet, dass eine Flamme von Kohlenoxyd in einer trockene Luft haltigen Flasche keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, aber grosse Mengen dieser Verbindung, wenn sie auf Wasser geleitet wird und in unmittelbarer Berührung mit demselben brennt. Auch die Wasserstoffflamme, wenn sie in unmittelbare Berührung mit Wasser gebracht wird, ertheilt diesem einen sehr grossen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd. Die unmittelbare und möglichst ausgedehnte Berührung der Flamme mit Wasser ist zur Bildung reichlicher Mengen von Wasserstoffhyperoxyd durchaus erforderlich. Das Wasserstoffhyperoxyd ent-

1) Compt. rend. 98 S. 913.
2) Chemic. News 50 S. 179.

steht nicht erst bei der Berührung der Flamme mit Wasser, sondern ist in derselben bereits in sehr grosser Menge vorgebildet. Unter gewöhnlichen Umständen wird es aber sofort, nachdem es entstanden, durch die Glühhitze der Flamme fast vollständig wieder zerstört; in Berührung mit Wasser dagegen entgeht es in Folge der abkühlenden Wirkung desselben der Zersetzung wenigstens theilweise. — Man lässt das Gas, am besten das sogen. Wassergas, mit Luft gemischt, in eine lange, wagerecht liegende Röhre eintreten, welche so weit mit Wasser gefüllt ist, dass über demselben ein schmaler Luftraum zur Aufnahme des Gasgemisches übrig bleibt. Die Explosion dieses Gasgemisches wird durch elektrische Funken oder durch eine Flamme bewirkt. Wie aus Fig. 98 zu ersehen, ist die Röhre an dem einen Ende zu einem Knie *b* umgebogen, welches mit Wasser gefüllt wird. In dem schräg aufwärts gerichteten Schenkel *a* befinden sich zwei Zuleitungsröhren, die eine für das brennbare Gas, die andere für Luft. Die aufsteigenden Gasblasen gelangen durch den Schenkel *c* zu dem über dem Wasser in der Röhre befindlichen Luftraume und werden, wenn sie an das vordere aufsteigende Ende der Explosionsröhre *d* gelangen, durch zwischen den eingeschmolzenen oder sonstwie eingeführten Drähten überspringende Inductionsfunken oder durch eine an der Mündung befindliche Flamme entzündet und zur Explosion gebracht. — Nach einem ferneren Vorschlage spritzt man mittels eines Zerstäubungsapparates Wasserstaub durch die Flamme und fängt das auf diese Weise mit Wasserstoffhyperoxyd beladene Wasser durch einen Schirm auf. Oder man leitet durch eine über Wasser brennende Flamme einen Strom gepresster Luft hindurch, ähnlich wie dies in der Gebläselampe geschieht. Die gepresste Luft wird in die an der unteren Mündung *e* (Fig. 99) verjüngte Röhre *r* hineingetrieben, während in das äussere Rohr *d* das brennbare Gas durch die seitlich eingesetzte Röhre *a* eintritt. Wird dieses Gas an der Mündung *e* angezündet, so wird durch den aus *d* austretenden Luftstrom die Flamme tief in die Wassermasse *w* hineingetrieben, wenn das Gebläserohr unter einem Winkel von 30 bis 45° gegen die Wasserfläche geneigt ist.

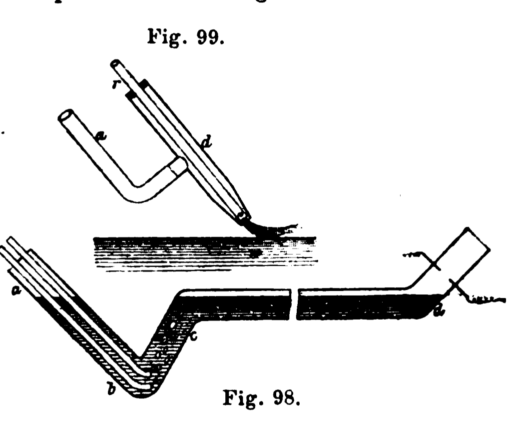


Fig. 99.

Fig. 98.

Nach Versuchen von A. R. Leeds[1]) bildet sich bei der Verbrennung Wasserstoff haltiger Substanzen Wasserstoffsuper-

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 17.

oxyd und Ammoniumnitrit; Ozon konnte nicht nachgewiesen werden.

M. Traube[1]) hat gefunden, dass die Jodreaction auf Wasserstoffsuperoxyd auch in sehr sauren Lösungen nichts von ihrer Empfindlichkeit einbüsst, wenn eine geringe Menge Kupfervitriol zugegen ist. Fügt man zu 6 bis 8 Kubikcentim. einer auch nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd haltenden Lösung etwas Schwefelsäure und Jodzinkstärke, dann 1 bis höchstens 4 Tropfen einer 2procentigen Lösung von Kupfersulfat und zuletzt etwas $^1/_2$procentige Eisenvitriollösung, so tritt sofort oder nach einigen Sekunden Bläuung ein.

Versetzt man nach K. Hanofsky[2]) die neutrale Lösung eines Mangansalzes mit einer überschüssigen Menge von Wasserstoffsuperoxyd, welches zuvor mit Ammoniak oder Aetzkali alkalisch gemacht wurde, so fällt das Mangan als brauner flockiger Niederschlag heraus, welcher etwa 85 Proc. Superoxyd enthält. Erhält man die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden, so wird das Mangan quantitativ herausgefällt.

Sonstige anorganisch-chemische Verbindungen.

Nach ferneren Mittheilungen von S. v. Wroblewski[3]) über die Verflüssigung von Gasen erstarrt, in grösserer Menge verflüssigt und durch plötzliche Aufhebung des Druckes zum gewaltsamen Sieden gebracht, der Sauerstoff nicht wie die flüssige Kohlensäure; er lässt aber sowohl auf dem Boden des Gefässes, in welchem er enthalten gewesen ist, wie auf dem abzukühlenden Gegenstande, welcher im flüssigen Sauerstoffe eingetaucht war, einen krystallinischen Niederschlag zurück. Es muss durch weitere Versuche entschieden werden, ob dieser Niederschlag aus Sauerstoffkrystallen allein besteht, oder ob er zum Theile oder gänzlich von den möglichen Verunreinigungen des Gases herrührt. Die Verwendung des bei etwa —186° siedenden Sauerstoffes als Kältemittel wird dadurch wesentlich erschwert, dass man damit in geschlossenen sehr festen Gefässen experimentiren muss, da es bis jetzt nicht gelungen ist, den Sauerstoff im Zustande einer statischen Flüssigkeit unter dem Drucke von 1 Atm. zu erhalten. Unter Anwendung einer thermoelektrischen Säule fand der Verfasser den Siedepunkt des Sauerstoffes bei —184°, den der Luft bei —192,2°, den des Stickstoffes bei —193,1° und den des Kohlenoxydes bei —193°. — Stickstoff, comprimirt in einer Glasröhre, abgekühlt im Strome des siedenden Sauerstoffes und gleich nachher expandirt, erstarrt und fällt in Schneeflocken nieder, welche aus Krystallen von bemerkenswerther Grösse bestehen. — Mit

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1062.

2) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1884 S. 8.

3) Monatshefte für Chemie 1884 S. 47; Compt. rend. 98 S. 149 und 982; 99 S. 136.

etwa 8 Proc. Wasserstoff verunreinigtes Sumpfgas siedet bei 56,8 Atm. und —73,5° (kritischer Punkt) bei 6,7 Atm. und 131° (vgl. J. 1883. 454).

Lässt man nach K. Olszewski[1]) in eine Glasröhre, welche in flüssiges, bei gewöhnlichem Drucke bis auf 102° erkaltetes Ethylen eingetaucht ist, Chlor eintreten, so bildet sich alsbald eine orangegelbe Flüssigkeit, in welcher sich gelbe Krystalle ausscheiden. Setzt man die Temperatur noch um einige Grad herab, so gefriert die ganze Flüssigkeit zu einer gelben krystallinischen Masse. Es ist somit die Temperatur von —102° die Erstarrungstemperatur des Chlores. Chlorwasserstoff bildet bei —102 eine farblose Flüssigkeit und erstarrt bei —115,7° zu einer weissen krystallinischen Masse, welche bei —112,5° wieder zu schmelzen beginnt. — Arsenwasserstoff war bei —102° eine farblose Flüssigkeit, bildete bei —118,9° eine weisse krystallinische Masse und schmolz wieder bei —113,5°. Wurde die Temperatur des Ethylens durch Hinzugiessen von Aether bis auf —54,8° erhöht, so begann der Arsenwasserstoff zu sieden. Fluorsilicium erstarrte in der bis auf —102° erkalteten Glasröhre zu einer weissen amorphen Masse, welche bei Erhöhung der Temperatur langsam verdampfte, ohne vorher eine Flüssigkeit zu bilden. Von Alkohol und Wasser befreiter Aethyläther erstarrte bei —129° zu einer weissen krystallinischen Masse, welche sich bei —117,4° wieder in eine Flüssigkeit verwandelte. — Reiner Amylalkohol (Siedepunkt 131,6°), bildete bei —102° eine ölartige Flüssigkeit, war bei —115° noch butterartig weich und gefror erst vollständig bei —134° zu einer harten, halbdurchsichtigen, amorphen Masse. — Aethylen siedet bei 750 Millim. und —103°, 346 Millim. und 111°, 72 Millim. und —129,7°, 9,8 Millim. und 150°. Der Siedepunkt des Stickstoffes liegt unter dem Druck von 35 Atmosphären (kritischer Druck) bei —146° (kritische Temperatur), unter dem Druck von 31 Atmosphären bei —148,2°, 17 Atmosphären bei —160,5°, 1 Atmosphäre bei —194,4°, im Vacuum bei —213°. — Für Kohlenoxyd ergibt sich folgender Siedepunkt

Druck	Temperatur	
35,5 Atm.	— 139,5°	Kritischer Punkt
25,7	— 145,3	
23,4	— 147,7	
21,5	— 148,8	
20,4	— 150,0	
18,1	— 152,0	
16,1	— 154,4	
14,8	— 155,7	
6,3	— 168,2	
4,6	— 172,6	
1,0	— 190,0	
Im Vacuum	— 211,0	Erstarrungspunkt.

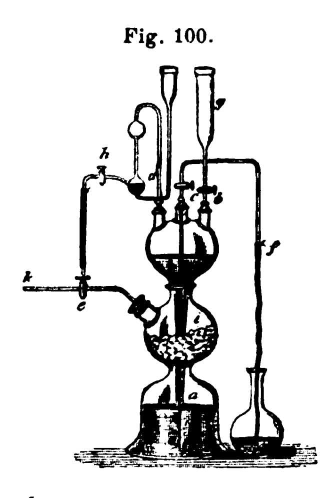
1) Monatshefte für Chemie 1884 S. 127; Compt. rend. 99 S. 133, 706.

Bei Burgbrohl werden, auf Veranlassung von Raydt, täglich etwa 700 Kilogrm. dem Boden entströmende Kohlensäure verflüssigt, um zu Bierdruckapparaten verwendet zu werden. Etwa ebensoviel von dieser natürlichen Kohlensäure wird in einer Bleiweissfabrik verwendet.

H. Grouven in Leipzig (*D. R. P. Nr. 26 248) verwendet zur Herstellung von Kohlensäure aus Kalkstein, Strontianit u. dgl. überhitzten Wasserdampf (vgl. S. 389). — M. Schröder in Berlin (*D. R. P. Nr. 28 087) will aus Kalkstein und Salzsäure Kohlensäure beliebiger Spannung herstellen. — Ch. Lauer in Perpignan (D. R. P. Nr. 28 882) aus Natriumbicarbonat [1]).

Der Apparat zur Entwickelung reiner Kohlensäure von A. Müncke [2]) entspricht demjenigen von Kipp, nur mit dem Unterschiede, dass die röhrenartige Verlängerung des oberen Gefässes nur zum Theile in das untere hier cylindrische Gefäss *a* (Fig. 100) hinabreicht. Grund dieser Anordnung ist, zur Zersetzung des kohlensauren Kalkes nicht auch die untersten Säureschichten, welche nach längerem Gebrauche des Apparates sehr viel Chlorcalcium enthalten, heranzuziehen. Das obere Gefäss besitzt drei Rohransätze mit eingeschliffenen Stopfen, welche erforderlichen Falles mit federnder Verschlussvorrichtung versehen werden können. Im Ansatze *b* sitzt der Säurezuflusstrichter, in *c* das Säureabflussrohr, welches bis auf den Boden des untersten Gefässes *a* hinabreicht; beide Vorrichtungen sind durch Hähne verschliessbar. Der dritte Ansatz *d* enthält das Manometer, dessen Form aus der Skizze ersichtlich ist; an die untere zur Aufnahme des Quecksilbervorrathes dienende Kugel ist oben seitlich eine Ableitungsröhre angeblasen, welche — durch Hahn verschliessbar — mittels Gummischlauch (der in heissem Paraffin luftdicht gemacht ist) in den Dreiweghahn bei *e* führt; der letztere ist in das Gasableitungsrohr des mittleren Gefässes *i* eingeschaltet. — Zuerst wird der durch Auskochen luftleer gemachte kohlensaure Kalk in das mittlere Gefäss *i* eingebracht und die Röhre *f* mit einem gewöhnlichen Kohlensäure-Entwickelungsapparate verbunden. Die Kohlensäure verdrängt allmählich, von unten ansteigend, durch *e*, *h* und *d* in das obere Gefäss gelangend, die Luft, welche durch den Hahn *b* entweicht. Hierauf wird so lange luftfreie Säure in den Trichter *g* gefüllt und in den Apparat eingelassen, bis sie in das mittlere Gefäss *i* ein-

Fig. 100.



1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 S. *68; 254 S. *30, 337.
2) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *497.

dringt und Kohlensäure zu entwickeln anfängt. Nun werden die Hähne *b* und *h* geschlossen, wodurch das Emporsteigen der Säure in das obere Gefäss bewirkt wird. Der im letzteren herrschende Ueberdruck der Kohlensäure wird durch Oeffnung des Hahnes *b* beseitigt, worauf die wünschenswerthe Vorrathsmenge an Säure eingelassen wird. Der Hahn *b* wird nunmehr geschlossen und *h* geöffnet; der Dreiweghahn *e* steht auf Verbindung von *i* nach *h*. Es beginnt nun die Entwickelung der Kohlensäure, welche durch *e*, *h* und *d* in das obere Gefäss gelangt, aus welchem sie durch Oeffnung des Hahnes *b* entlassen wird. Nachdem durch genügend andauernde Auswaschung mit Kohlensäure auch die letzte Spur von Luft aus dem Apparate vertrieben ist, wird der Hahn *b* und hierauf *h* geschlossen. Der sich jetzt etwa bildende Ueberdruck wird durch Oeffnung des Hahnes *b* ermässigt. Nachdem der Apparat mehrere Stunden sich selbst überlassen ist, verschwindet durch Sättigung der Säure mit Kohlensäure der Ueberdruck und es muss wiederholt durch Oeffnung des Hahnes *h* von Neuem Gas entwickelt werden. Bleibt der Druck constant, so ist der Apparat zur Verwendung fertig. Die Nachführung frischer Säure nach anhaltendem Gebrauch erfolgt nach Ablassung eines Theiles des Restes durch Oeffnung des Hahnes *c*, nachdem man sich gehörigen Gasüberdruck verschafft hat. Hierauf wird der Hahn *c* geschlossen und nun der Ueberdruck durch Oeffnen des Hahnes *b* beseitigt, worauf die Einfüllung der Säure, erforderlichenfalls unter Oeffnung des Hahnes *h* und Stellung des Dreiweghahnes *e* auf Verbindung von *h* nach *k*, geschieht.

E. Baumann [1]) hat wiederholt nachgewiesen, dass beim Zusammentreffen eines Gemisches von Kohlenoxyd und Luft mit feuchtem Phosphor Kohlensäure gebildet wird. (Dieser Nachweis hat in so fern auch praktisches Interesse, als bei Gasanalysen zuweilen der Sauerstoff durch feuchten Phosphor bestimmt wird, was also in Gegenwart von Kohlenoxyd ungenaue Resultate gibt.)

Ausser dem Boracit hat man in dem Stassfurter Salzlager früher als Seltenheit Hydroboracit und Eisenstassfurtit gefunden, welche aber seit Jahren nicht mehr beobachtet sind. Jetzt hat man in den höheren Schichten des Kainites ein neues Bormineral aufgefunden, welches H. Staute [2]) nach dem Oberbergrath Pinno „Pinnoit“ nennt. Gewöhnlich ist der Pinnoit mit weissem, erdigem Boracit verwachsen, welcher mikroskopisch und chemisch mit dem in den Kalisalzen vorkommenden Minerale ganz übereinstimmt; seltener wurde es frei davon, dann aber mit Kainit innig durchsetzt, gefunden. Die einzelnen Knollen des Pinnoit zeigen beim Zerschlagen einen ziemlich ebenen, schwach schimmernden Bruch und ein oft etwas verstecktes Fasergefüge. Am deutlichsten tritt diese Faserstruktur in dünnen, plattenförmigen Massen auf, welche sich in den Boracit hinein erstrecken und beim Abwaschen des-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 283.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1584.

selben ein Maschenwerk darstellen. Unter der Lupe erscheint das Mineral feinkörnig bis dicht; seine Farbe ist meist schwefel- bis strohgelb, zuweilen pistaziengrün und mitunter finden sich auch röthliche und graue Töne. Die Härte des Minerals ist 3 bis 4, sein specifisches Gewicht 2,27. Die chemische Untersuchung ausgesuchter reiner Stücke von verschiedenen Fundpunkten ergab, dass dem Minerale, seiner procentischen Zusammensetzung nach, die Formel $MgB_2O_4.3H_2O$ zukommt, dass somit eine gesättigte Verbindung der Monohydroxyborsäure vorliegt.

Nach J. B. Hobson in San Francisco (Amer. P. Nr. 289 836) wird zur Gewinnung von Borsäure natürlich vorkommendes Calciumborat mit Wasser gekocht, allmählich die erforderliche Menge Schwefelsäure zugesetzt und die gebildete Borsäurelösung zur Krystallisation abgehebert.

Nach C. Bodewig[1]) fügt man zur Bestimmung der Borsäure in Borosilicaten zur Lösung der alkalischen Schmelze in einer Verdünnung von 1 Alkali auf 30 Wasser die nöthige Menge Chlorammonium allmählich zu, raucht den grössten Theil des entstandenen kohlensauren Ammons und des Ammons auf singendem Wasserbade, nöthigen Falles unter Ersatz des Wassers, fort, filtrirt und wäscht mit Wasser, dem ein Tropfen Ammoniak auf je 50 Kubikcentim. zugesetzt ist, aus. Dampft man die mit Chlorammonium versetzte alkalische Lösung bis zur Neutralität ein, so kann leicht etwas Borsäure verloren gehen. — Man versetzt die Lösung, welche Kochsalz, borsaures Ammon und etwas Kieselsäure enthält, mit Chlorammonium und soviel krystallisirtem Chlormagnesium, dass dessen Gewicht dem 14fachen des zu erwartenden Borsäureanhydrids entspricht und dampft unter stetem Ammoniakalischhalten der Lösung zur Trockene. Man raucht nun vorsichtig alles Chlorammonium fort und bringt den Rückstand zur Rothglut, zieht mit Wasser aus und wäscht aus. Das Filtrat versetzt man noch einmal mit etwas Chlormagnesium und Chlorammonium und wiederholt die Operation. Die Rückstände, bestehend aus Magnesia, Borsäure, Chlormagnesium und Kieselsäure, werden getrocknet, sorgfältig im Tiegel gemischt, mit Wasser angefeuchtet, dann getrocknet und scharf geglüht. Das Anfeuchten mit Wasser, Trocknen und Glühen kann zur Zerstörung des Magnesiumoxychlorides noch einmal wiederholt werden. Nach dem Wägen bestimmt man in $^1/_3$ des Gemenges, durch Lösen in concentrirter Salzsäure, Trocknen bei 120° und Ausziehen mit Salzsäure, die Kieselsäure und in der salzsauren Lösung die Magnesia. In dem Reste des Magnesiaborates bestimmt man das Chlor, indem man denselben mit concentrirter Salpetersäure 12 bis 24 Stunden in der Kälte stehen lässt, wobei eine vollständige Lösung stattfindet. Man vermischt nach dem Filtriren mit einem gleichen Volum Wasser und fällt das Chlor mit Silbernitrat.

---

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1884 S. 143.

Nach N. Beketow[1]) lösen sich folgende Mengen Lithiumcarbonat, Li_2CO_3 bez. LiO, CO_2, in 100 Th. Wasser:

bei 0°	1,539 Th.	bei 50°	1,181 Th.
„ 10°	1,406 „	„ 75°	0,866 „
„ 20°	1,329 „	„ 100°	0,728 „

und bei 102°: 0,796 Th., wenn weniger als 1/4 Stunde gekocht wird, und 0,955, wenn das Kochen 1 Stunde lang fortgesetzt wird.

J. L. Andreä[2]) bestimmte die Löslichkeit verschiedener Salze im Wasser. Darnach lösen 100 Grm. Wasser folgende Mengen Salze in Grm.:

Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für 1°
0	35,630	0,000
4	35,630	
10	35,695	0,011
20	35,825	0,013
30	36,03	0,020
40	36,32	0,029
50	36,67	0,035
60	37,06	0,039
70	37,51	0,045
80	38,00	0,049

D. h. $s = 35,63 + 0,007889\,(t-4) + 0,0003113\,(t-4)^2$.

Kaliumchlorid.

Temperatur	Löslichkeit	Temperatur	Löslichkeit
0	27,99	30	37,275
4	29,33	40	40,12
10	31,23	50	42,86
20	34,31	60	45,475

Kaliumsulfat.

Temperatur	Löslichkeit	Zunahme für 1°
0	7,354	0,1855
4	8,096	
11	9,406	0,1871
20	11,114	0,1893
30	12,968	0,1854
40	14,763	0,1795
50	16,495	0,1732
60	18,169	0,1674
70	19,752	0,1583

1) Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1884 S. 591.
2) Journ. für prakt. Chemie 29 S. 457.

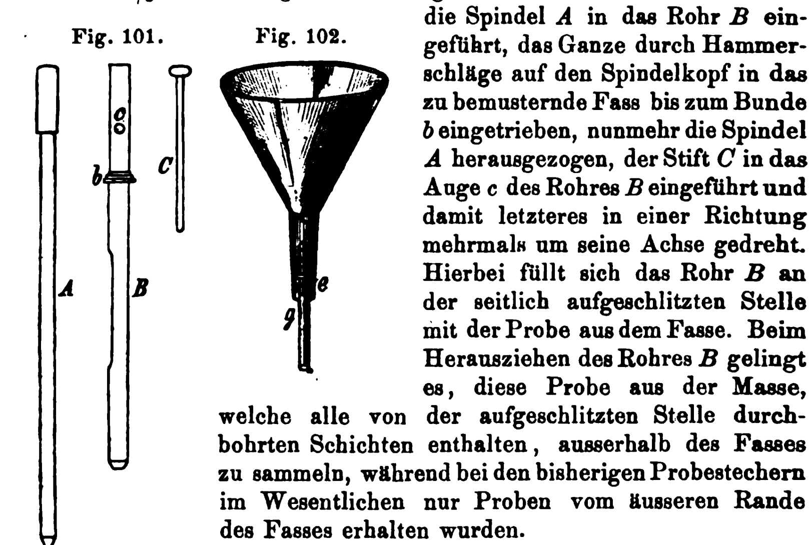
Kaliumnitrat.

Temperatur	Löslichkeit
0	13,275
10	20,895
20	31,59
30	45,855
40	63,90
50	85,51
60	109,88

Apparate für Laboratorien und chemische Fabriken.

Der Probestecher für chemische Produkte von H. Angerstein in Schalke (*D. R. P. Nr. 26 680) besteht aus einer unten scharf zugespitzten, runden, oben mit einem stärkeren Kopfe versehenen Eisenspindel *A* (Fig. 101). Das schmiedeiserne Rohr *B* ist unten auf $^{2}/_{5}$ seiner Länge seitlich aufgeschlitzt. Beim Gebrauche wird die Spindel *A* in das Rohr *B* eingeführt, das Ganze durch Hammerschläge auf den Spindelkopf in das zu bemusternde Fass bis zum Bunde *b* eingetrieben, nunmehr die Spindel *A* herausgezogen, der Stift *C* in das Auge *c* des Rohres *B* eingeführt und damit letzteres in einer Richtung mehrmals um seine Achse gedreht. Hierbei füllt sich das Rohr *B* an der seitlich aufgeschlitzten Stelle mit der Probe aus dem Fasse. Beim Herausziehen des Rohres *B* gelingt es, diese Probe aus der Masse, welche alle von der aufgeschlitzten Stelle durchbohrten Schichten enthalten, ausserhalb des Fasses zu sammeln, während bei den bisherigen Probestechern im Wesentlichen nur Proben vom äusseren Rande des Fasses erhalten wurden.

Fig. 101. Fig. 102.



Currier[1]) empfiehlt zur Herstellung eines Scheidetrichters in das an einem Ende zugeschmolzene Glasrohr *g* (Fig. 102) mittels einer mit Terpentinöl und Campher befeuchteten Feile eine Oeffnung zu erzeugen und dieses Rohr dann in den durchbohrten Kork *e* im Trichter *t* zu schieben, so dass zunächst diese seitliche Oeffnung durch den Kork geschlossen wird. Um nun die untere Flüssigkeitsschicht abzulassen, schiebt man das Rohr *g* in die Höhe, so dass die Oeffnung über dem Korke frei wird.

1) Americ. Drugg. 116 S. 25.

V. Meyer[1]) hängt den in Fig. 103 skizzirten **Trichter** über die **Abdampfschalen**. In Folge dessen entweicht die verdampfende Säure zum grössten Theile, während der durch Condensation niedergeschlagene Theil in dem umgebogenen Rande des Trichters sich sammelt und von Zeit zu Zeit weggenommen wird.

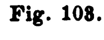
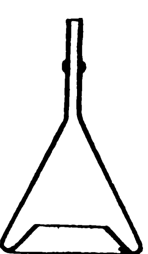


Fig. 103.



V. Meyer beschreibt ferner einen empfindlichen **Temperaturregulator**. In der 30 Centimeter langen Messingröhre *M* (Fig. 104), welche durch eine verstellbare Verschraubung *S* an das Rohr *T* befestigt ist, steckt der Glasstab *G*. Um den Unterschied in der Ausdehnung des Glases gegen Messing zu vergrössern, ist der Glasstab *G* mit einer Kappe versehen, aus welcher beiderseits ein kleiner Stift wagerecht her-

Fig. 104. Fig. 105. Fig. 106.

vorragt. Auf diesem Stifte ruht 5 Millim. von seiner Drehungsachse der an diesem Ende gabelförmige, 40 Centim. lange Hebel *H*, welcher mit einer

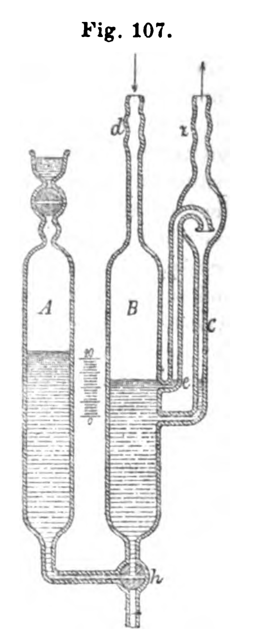
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. *3000; 1884 S. *478.

Centimetertheilung und oben mit entsprechenden Einschnitten versehen ist. In letztere greift der Haken einer Kette ein, an welcher ein aus Glas und Messing hergestellter, dem oberen Theile des Kemp-Bunsen'schen Regulators nachgebildeter Apparat (Fig. 105 u. 106 S. 425) hängt. Das Leuchtgas tritt in der Richtung der Pfeile durch zwei mit Glycerin gesperrte Glasröhren J und K aus der Leitung ein und zum Brenner aus, so dass der an der Kette hängende Theil des Apparates ohne Reibung frei beweglich ist und seine Verschiebungen mittels des Zeigers Z an einer auf das mittlere Glasrohr L eingeätzten kleinen Millimeterskale abgelesen werden können. Dieses Rohr L ist mit J und K zusammen in eine auf einem Träger F verstellbare Fassung eingesetzt. L enthält Quecksilber, in welches das untere, aus einem dünnen, bis auf einen feinen Schlitz zusammengebogenen Eisenbleche gebildete Ende des Gaszuleitungsrohres eintaucht, welches je nach seiner Stellung durch den seitlichen Schlitz mehr oder weniger Gas austreten lässt. Das Gas darf nicht zwischen Glas und Eisen, sondern nur durch den 0,1 bis 0,2 Millimeter weiten Schlitz austreten. Stellt man nun den Träger F und mittels der Schraube R den Hebel H so, dass der Schlitz zum grössten Theile aus dem Quecksilber hervorragt, und entzündet das durch den beschriebenen Regulirapparat zum Luftbade strömende Leuchtgas am Brenner desselben, so wird in dem Maasse, als sich die Röhre M erwärmt, der Glasstab G verhältnissmässig verkürzt. Der auf seiner Kappe ruhende Hebel sinkt und mit demselben auch der angehängte Regulirapparat, so dass der eiserne Schlitz tiefer in das Quecksilber eintaucht und weniger Gas durchströmen lässt. Durch Drehen der die Kappe des Glasstabes durchsetzenden, mit ihrem Ende auf dem Stabe ruhenden feinen Schraube R hebt man die Kappe und damit auch den Hebel H wieder, bis die Temperatur des Luftbades der gewünschten oberen Grenze bis auf etwa 10 bis 20° nahe gekommen ist. Alsdann wird durch Rückdrehen der Schraube R der Gaszufluss auf das Aeusserste eingeschränkt. Damit derselbe nicht ganz aufhören könne, giesst man zweckmässig in die Röhre L nur so viel Quecksilber, dass der Spalt noch nicht ganz eintaucht, wenn die Messingfassung des Zuleitungsrohres schon auf den oberen Rand des Glases L aufstösst, so dass das Rohr nicht weiter einsinken kann. Durch feines Einstellen der Schraube R lässt sich schliesslich die gewünschte Temperatur genau erreichen. Bei einer Länge von je 300 Millim. beträgt also bei einer Erwärmung um 100° der Unterschied der Längenausdehnung der Messingröhre M und des Glasstabes G 0,3 Millim. oder für 1° nur 0,003 Millim. Da nun der Glasstab an einem Hebelarme von nur 5 Millim. wirkt, der Regulirapparat aber an einem bis zu 400 Millim. langen Hebel hängt, so kann diese kleine Bewegung 80fach vergrössert werden, so dass für jede Temperatursteigerung um nur 1° der eiserne Spalt um 0,24 Millim. aus dem Quecksilber herausgehoben wird. Ist der Spalt 30 Millim. lang und 0,1 bis 0,2 Millim. breit, so entspricht seiner ganzen Länge bei dem Luftbade ein Temperaturunterschied von reichlich 300°; d. h. wenn der

Spalt fast ganz über dem Quecksilber steht, so steigt die Temperatur des Bades über 300°. Durchschnittlich gibt also eine Hebung von 0,1 Millim. schon eine Steigerung von 1°. — Braucht man längere Zeit hindurch ein und dieselbe Temperatur, so kann man vortheilhaft die bekannten Giroud'schen Rheometer[1]) verwenden (vgl. Gasbrenner und J. 1883. 460).

L. Godefroy[2]) füllt das Rohr *A* seines in Fig. 107 dargestellten Druckregulators für fraktionirte Destillationen im luftverdünnten Raume mit trockenem Quecksilber. Die Ansätze *z* und *d* werden mit der Luftpumpe bezieh. mit dem Destillationsapparate verbunden. Das Quecksilber tritt dann durch den Dreiweghahn *h* nach *B* über und steigt bis zur Oeffnung *e*. Die von *d* kommende Luft sucht dagegen das Quecksilber wieder herunterzudrücken, so dass die Oeffnung von *e* in Zwischenräumen frei wird und Luft zur Pumpe entweichen kann. Das dabei mit übergerissene Quecksilber fliesst durch Rohr *c* zurück. Man erhält so einen dem Höhenunterschiede des Quecksilberstandes in *A* und *B* entsprechenden Druck (vgl. J. 1883. 458).

Fig. 107.



G. Lunge[3]) untersuchte die verschiedenen Verfahren der fraktionirten Destillation zur Werthbestimmung von chemischen Produkten. Verfasser erinnert daran, dass ein und dieselbe Flüssigkeit unter verschiedenen Bedingungen durchaus abweichende Siedepunkte zeigt. Hierauf ist nicht nur der Barometerstand und die absolute Genauigkeit des Thermometers von Einfluss, sondern auch das Material des Destillationsgefässes, dessen Gestalt, diejenige des Thermometers, vor Allem die Stelle, welche das letztere im Verhältnisse zum Abzugsrohre für die Dämpfe einnimmt, die Schnelligkeit der Destillation u. dgl. Kein Wunder, dass häufig Käufer und Verkäufer ganz abweichende Ergebnisse erhalten. Hier kann nicht einmal ein dritter, unparteiischer, durch seinen wissenschaftlichen Ruf anerkannter Chemiker endgültig entscheiden; denn es handelt sich eben nicht um wissenschaftliche Methoden, welche principiell bei richtiger Ausführung nur eine Endzahl ergeben können, wie etwa beim Titriren einer Soda, sondern um erfahrungsmässige Proben, welche nur übereingekommenermaassen feststehen und bei denen die geringste Abweichung an den Versuchsbedingungen sofort das Ergebniss verändert. Bei den Arbeiten der

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 96.
2) Annal. de Chim. et de Phys. 1 S. *140.
3) Chem. Industrie 1884 S. *150.

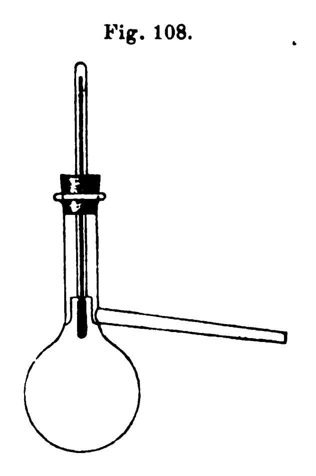
Commission, welche der Verein für chemische Industrie zur Vereinbarung von Methoden für Handelsanalysen niedergesetzt hat, stellte es sich bald heraus, dass die Untersuchung von Handelsprodukten durch fraktionirte Destillation besonders wichtig ist. Nach den von Lunge bei den Vereinsmitgliedern eingezogenen Erkundigungen werden von den Verbindungen der fetten Reihe nur Aethylalkohol, Methylalkohol, Aldehyd, Eisessig und Erdölprodukte durch Destillation untersucht. Weitaus wichtiger ist die fraktionirte Destillation für aromatische Verbindungen: Benzole aller Art (einschliesslich Toluol und Xylol), Nitrobenzol u. dgl.; Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, sogen. Echappées, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Benzylchlorid, Benzotrichlorid, Benzaldehyd, Chinolin, Chinaldin, Carbolsäure, Naphtalin.

Die befragten Firmen destilliren ausschliesslich in Glasgefässen, mit Ausnahme von zweien, welche kupferne Flaschen mit Glasaufsätzen benutzen. Man muss hieraus wohl schliessen, dass die meisten Fabriken die Gefahr des Springens von Glasgefässen geringer achten als die Bequemlichkeit der fortwährenden Beobachtung und die grössere Reinlichkeit, welche sich mit denselben erreichen lässt. Ein Nachtheil der Glasgefässe ist bekanntlich der, dass bei manchen Stoffen, vor Allem den Alkoholen, ein „Siedeverzug" eintritt, welcher die Destillationsergebnisse zu ganz regelwidrigen machen kann. Bei Benzol und den meisten anderen hier zu behandelnden Stoffen bemerkt man dies nicht; auch bei den Alkoholen kann der Siedeverzug durch Anwendung von Platinspiralen u. dgl., wie es einige Fabriken in bestimmten Fällen thun, aufgehoben werden. — Was die Form der Gefässe betrifft, so wendet keine Theerdestillation unter denen, welche geantwortet haben, die in England gebräuchlichen Retorten mit in die Flüssigkeit eingesenkten Thermometern an. Von den Farbenfabriken benutzen nur zwei dieses Verfahren und zwar ausschliesslich auf das aus England bezogene Rohbenzol. Es ist zu hoffen, dass ein von den deutschen Fabrikanten festgestelltes besseres Verfahren auch von den Engländern angenommen würde. — Die deutschen Fabrikanten verwenden, mit den wenigen erwähnten Ausnahmen, sämmtlich den sogen. Fraktionirkolben. Mit Festhaltung des Prinzipes, dass das Quecksilbergefäss des Thermometers sich im Dampfe der eben überdestillirenden Flüssigkeit befinden soll, lassen sich doch zwei Hauptklassen von Apparaten unterscheiden, nämlich solche, bei denen eine Verdichtung des minder flüchtigen Theiles (sogen. Dephlegmirung) der Dämpfe erfolgt, und solche, bei denen vielmehr die einmal entwickelten Dämpfe möglichst schnell abgeführt werden. Die gewöhnlichen Fraktionirkolben, wie dieselben in jedem chemischen Laboratorium gebräuchlich sind, üben schon eine gewisse verdichtende Wirkung aus, wenn man nicht eine bis zum Dampfrohre hinauf gehende Schutzhülle anwendet. Diese Scheidung ist aber stets eine sehr unvollkommene und je nach der Länge des Kolbenhalses und der äusseren Temperatur schwankende. Wenig weiter in dieser sogen. Dephlegmation gehen die Fabriken, welche im Kolbenhalse Erweiterungen anbringen.

Sehr wenige Fabriken verwenden einen für vollständige Dephlegmirung bestimmten Aufsatz. In dieser Beziehung hat H. Kreis[1]) gezeigt, dass der theuere, durch seine Höhe lästige und äusserst zerbrechliche Le Bel-Henninger'sche Aufsatz vollkommen durch das einfache und billige Glasperlenrohr von Hempel[2]) ersetzt werden kann und dass man selbst mit kleinen Mengen von 50 Kubikcentim. recht gute Erfolge erreicht. Mit gewöhnlichen Fraktionirkolben führt nach diesen Untersuchungen nur eine grössere Reihe von Fraktionirungen (12) zum Ziele einer annähernd vollständigen Trennung, z. B. von Benzol und Toluol; auch bei Würtz'schen Zweikugelkolben braucht man noch 6 Destillationen; man kommt dagegen mit einer Hempel'schen Röhre schon durch eine einzige Destillation zu einem fast ebenso guten Ziele. Aehnlich wirkt auch der etwas umständliche Linnemann'sche Aufsatz.

Zwei Fabriken erstreben dagegen eine vollständige Abführung einmal gebildeter Dämpfe. Das Dampfabzugsrohr ist nämlich, wie Fig. 108 zeigt, dicht über dem Bauche des Kolbens angesetzt, wo auch ein inneres Rohr so angeschmolzen ist, dass die im Halse des Kolbens sich verdichtende Flüssigkeit nicht in den Bauch desselben zurücktropfen kann, sondern durch das Dampfabzugsrohr in den Kühler fortläuft. Das schmale, cylindrische Quecksilbergefäss des Thermometers befindet sich in der Mitte des Stutzens und wird durch diesen vor Abkühlung von aussen geschützt. Der für die Beurtheilung maassgebende Grad des Thermometers befindet sich gerade über dem Korke, so dass die Quecksilbersäule so gut wie ganz im Dampfe ist. Dies erfordert natürlich eigene Thermometer mit verschieden hoch anfangender Theilung für jede einzelne Flüssigkeit.

Fig. 108.



Handelt es sich um Stoffe, welche nur einen einzigen werthvollen Bestandtheil von bestimmtem Siedepunkte enthalten, während alles darunter oder darüber Siedende als Verunreinigung angegeben werden muss, z. B. Methylalkohol, Aldehyd, Dimethylanilin, Benzylchlorid, Benzaldehyd u. dgl., ferner auch reines Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Anilin, so scheint diese letztere Vorrichtung empfehlenswerth, wegen der Verhütung alles Zurücktropfens einmal destillirter Stoffe; namentlich bei hochsiedenden Stoffen hat dies den Vorzug, einer Zersetzung durch zu lang dauernde Erhitzung vorzubeugen.

Anders verhält es sich bei Gemengen, von verschiedenen Stoffen,

1) Liebig's Annal. 224 S. *259.
2) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881 S. 502.

deren Siedepunkte nicht weit von einander liegen und bei denen nicht nur ein einzelner Gemengtheil, sondern mehrere derselben von Werth sind, so dass es darauf ankommt, die Menge der einzelnen Bestandtheile zu ermitteln, weil dieselben einen ungleichen Werth besitzen, z. B. Erdölbenzine, Naphta, Leuchterdöl, die verschiedenen Handelsbenzole, Nitrobenzole, Anilinöle, sogen. Echappées u. dergl. Bei Erdölprodukten wird man mit einer gewissen Willkür bestimmte Anfangs- und Endpunkte für das Thermometer festsetzen müssen, wobei freilich alle Einzelheiten des anzuwendenden Destillirapparates ebenso genau wie sonst festzustellen sind. Auch wird man hierbei das specifische Gewicht ebenso wie den Siedepunkt als Werthmesser mit heranziehen müssen. Beim Handelsbenzol wird nicht einmal der Siedepunkt des reinen Benzols, Toluols u. dergl. zu Grunde gelegt, sondern man frägt darnach, wie viel Procent bei 100° übergehen, während bei Nitrobenzol, Anilin, Karbolsäure u. a. doch der eigentliche Siedepunkt der reinen Verbindungen zu Grunde gelegt wird. Der Handelsgebrauch beim Benzol schreibt sich augenscheinlich davon her, dass bei dem bekannten rohen englischen Prüfungsverfahren das Quecksilber im Thermometer erheblich über den Siedepunkt der gerade destillirenden Flüssigkeit steigen muss; dieser Gebrauch ist aber einmal so fest eingeführt, dass es schwer sein würde, denselben zu ändern. Auch scheint dies nicht unumgänglich nothwendig, da ja hier, sowie bei den Anilinölen u. dergl., auch die höher siedenden Verbindungen ihren Werth besitzen und man nur eben einen Gradmesser für diesen erlangen will. Aber es ist doch kaum zu bezweifeln, dass wenigstens dem Käufer weit mehr gedient wäre, wenn er wirklich genau oder nahezu genau wüsste, wie viel wirkliches Benzol, Toluol, Anilin, Toluidin u. dergl. in den von ihm zu verwendenden Produkten enthalten ist. Wollte man diese gemischten Produkte so destilliren, dass die einzelnen Bestandtheile möglichst vollständig getrennt werden, so könnte man z. B. die Glasperlenröhre anwenden. Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten muss man dann aber stärkere Kühlung, also mehr Kugeln, ein längeres Glasperlenrohr u. s. w. als bei höher siedenden anwenden; bei den letzteren muss man sogar das Rohr oft noch mit einer Schutzhülle gegen zu schnelle Abkühlung versehen, so dass man also nicht denselben Apparat für alle möglichen Stoffe verwenden kann.

Die gründlichste Lösung der Schwierigkeit würde vielleicht darin bestehen, dass man bei der Destillation im Kleinen die Bedingungen einer fabrikmässigen Rectification genauer nachahmt, als dies durch blosse Luftkühlung geschehen kann. Lunge hat sich schon seit längerer Zeit in seinem Laboratorium für die Uebungen der Praktikanten in Darstellung von Präparaten eines Apparates bedient, welcher sich wohl zu obigem analytischen Zwecke ausbilden liesse. Die Dämpfe entweichen bei demselben durch ein längeres, schief ansteigendes Glasrohr, welches in einem Blechkasten liegt. Der Kasten ist mit Wasser, für höher siedende Flüssigkeiten mit Chlorcalciumlösung, Paraffin u. dergl. gefüllt

und wird auf bestimmte Temperatur erwärmt. Von da geht das Glasrohr möglichst scharf in einen gewöhnlichen absteigenden Kühler über. Das Thermometer im Destillationskolben kann hier allenfalls entbehrt werden; jedenfalls aber muss ein solches in der Flüssigkeit des Blechkastens angebracht sein. Die Erhitzung des Kastens sollte durch einen Thermoregulator geschehen, so dass man eine bestimmte Temperatur längere Zeit einhalten kann. Man würde also z. B. für Prüfung eines Benzols auf 80° erwärmen; das Benzol selbst wird jetzt noch überdestilliren, das Toluol wird zurückfliessen. Wenn nichts mehr übergeht, wechselt man die Vorlage oder liest nach Bedürfniss einfach das Volumen des Destillates ab und erhitzt nun den Blechkasten auf 110°, bis alles Toluol übergegangen ist u. s. f. — Bei diesem Apparate liess sich auch mit aller Leichtigkeit und mit viel grösserer Sicherheit als sonst die Benzolprüfung mit dem Fixpunkte 100° ausführen, sogar unabhängig von Temperaturschwankungen. Man würde zu diesem Zwecke den Kasten bedecken, auf den Deckel ein Kühlrohr setzen und das Wasser zum Kochen bringen; das verdampfende Wasser fliesst immer wieder zurück. Da der Fixpunkt 100° doch den Siedepunkt des Wassers bedeuten soll, so wäre diese Bedingung hier bei beliebigem Luftdruck erfüllt, ohne dass man den Barometerstand zu beobachten brauchte. Selbstredend müsste durch genaue Versuche festgestellt werden, wie weit die Angaben dieses Apparates mit denen der gewöhnlichen Apparate und der wirklichen Zusammensetzung der Substanzen übereinstimmen; vermuthlich könnte man dieselben keineswegs mit denen des englischen Retortenapparates unmittelbar vergleichen.

Die bestimmteste Vereinbarung über die Form des Destillirapparates nutzt aber nichts, wenn nicht das zu verwendende Thermometer genau ist [1]) und wenn dasselbe nicht genau an der richtigen Stelle steht. Ausser der Prüfung des Punktes 100° mit Wasser und 218° mit Naphtalin ist es sehr empfehlenswerth, mit demselben Thermometer und sonst dem gleichen Apparate eine ganz reine Substanz von möglichst nahem Siedepunkte wie die zu untersuchende zu destilliren und sich nach den so erhaltenen Angaben zu richten. Für Anilinproben z. B. destillirt man also zunächst chemisch reines Anilin, setzt die dabei am Thermometer beobachtete Temperatur, was auch dabei herauskommen möge, als normal und wiederholt gleich darauf die Arbeit mit dem zu prüfenden Anilinöl. Dabei macht man sich natürlich auch von den Schwankungen des Barometerstandes unabhängig. Bequem sind hierfür die Thermometer mit durch eine Schraube verstellbarer Skale [2]), welche mit Hilfe von Normalsubstanzen auf bestimmte Hauptpunkte eingestellt werden. Man benutzt zwei Thermometer. Die Skale des einen reicht von 40 bis 170; es wird mit Wasser eingestellt und dient z. B. für Benzol, Toluol und Xylol. Das andere Thermometer geht von 100 bis

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 19.
2) Zu beziehen von F. Müller in Berlin, Kanonierstrasse 1.

260° oder 140 bis 280°, wird für höher siedende Flüssigkeiten benutzt und seine Skale mit chemisch reinem Anilin so eingestellt, dass die Kuppe des Quecksilberfadens bei 182° steht, wenn von 100 Kubikcentim. des Anilins 60 Kubikcentim. übergegangen sind. — Bei der Stellung des Quecksilbergefässes kommt es weniger auf völlige Gleichmässigkeit unter den verschiedenen Fabriken an, wenn man die Thermometerskale in angegebener Weise vorher auf einen bestimmten Grad feststellt und dann später das Thermometer genau an derselben Stelle anbringt. Unter den verschiedenen jetzt gebräuchlichen Stellungen scheint diejenige das Mittel zu bilden, bei welcher das obere Ende des Quecksilbergefässes mit der Unterkante des Dampfabzugsrohres zusammenfällt, wie Fig. 109 zeigt. Das Gefäss selbst sollte nicht über 100 Millim. lang sein.

Fig. 109.

Die Mehrzahl der angefragten Fabriken bringt überhaupt keine Berichtigung für den Barometerstand an, wodurch ganz erhebliche Abweichungen entstehen können. Einige beobachten wenigstens das Barometer und hüten sich bei starker Abweichung vom Normalstande vor bestimmten Schlüssen; oder sie helfen sich dann durch Destillation einer Normalprobe von bekanntem Siedepunkte. Dieser Ausweg wird von mehreren der Fabriken überhaupt unter allen Umständen ergriffen und von einer sogar die Skale des Thermometers jedesmal neu eingestellt. Einige wenige Fabriken wenden Reductionstabellen an, die aber zum Theile gewiss unrichtig sind, da sie einfach die Zahlen für die Veränderung des Siedepunktes des Wassers unter bestimmten Drucken auf die anderen Flüssigkeiten übertragen, deren Dampfspannung sicher ganz andere Beziehungen zum Luftdrucke als die des Wassers hat. Eine Fabrik besitzt Erfahrungstabellen, übt daneben aber noch Destillation eines Typs. Da man eigentlich für jede einzelne in Rede kommende Substanz besondere Siedepunktstabellen für die Schwankungen des Luftdruckes mit physikalischer Genauigkeit ermitteln müsste und dann immerhin nur eines der störenden Elemente beseitigt hätte, so wird sich aus diesem Grunde statt solcher Tabellen die jedesmalige Beobachtung des Siedepunktes einer Normalflüssigkeit bezieh. Einstellung des Thermometers auf einen Normalpunkt empfehlen, wie diese oben beschrieben ist. Das Barometer würde dann gar nicht mehr abzulesen sein. — Zu berücksichtigen ist ferner, dass der Ansatz des Abzugsrohres an dem Kolbenhalse nicht verengt sein sollte. Die Länge und Weite des Kühlers, sowie dessen Neigungswinkel sind auch nicht gleichgültig und sollen ebenfalls vereinbart werden, desgleichen die Schnelligkeit der Destillation. Gasbrenner und womöglich auch das Destillationsgefäss sind durch Asbestpappe oder Blech vor Zugluft zu schützen. — Wenn ein Fixpunkt als entscheidend angesehen wird, z. B. 100° für Handelsbenzol, so gilt die (auch in der englischen Vorschrift vorkom-

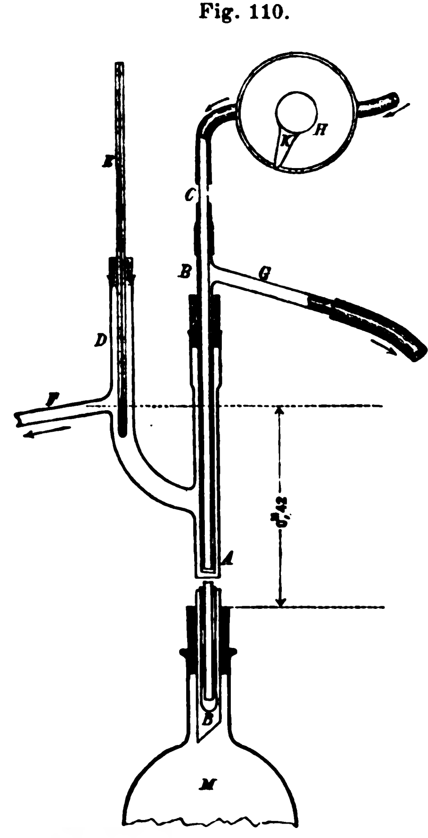
mende) Regel, dass man die Flamme ausdreht, sowie das Quecksilber über dem Striche erscheint, das noch im Kühler Befindliche sich verdichten und nachtropfen lässt und erst dann abliest. Will man nun noch die Procentigkeiten bei höheren Siedepunkten beobachten, was ja gerade für Benzol sehr wichtig ist, so wird man die Flamme wieder anzünden und noch bei beliebigen höheren Graden in ähnlicher eben beschriebener Weise nach dem Abtropfen ablesen. Die meisten Fabriken wenden als Vorlagen Cylinder mit Theilung an, in denen direkt abgelesen wird. Eine solche Vorlage hat ein Gestell mit 12 kreisförmig angeordneten Glasröhren von 15 Millim. Durchmesser in 0,1 Kubikcentim. getheilt, welche zum Auffangen der Fractionen hinter einander unter das Ende des Kühlrohres geschoben werden.

Für Benzole kommt auch das specifische Gewicht der Fraction in Betracht. Bei 90- und bei 50procentigem Benzol soll nichts unter 80° übergehen, bei 90procentigem Benzol nichts über 120°, bei 50procentigem nichts über 130°. Beim Schütteln mit 66° Schwefelsäure soll sich das Benzol gar nicht, die Schwefelsäure nicht gleich färben und letztere soll nach 10 Minuten erst gelblich sein; später wird dieselbe immer schwarz. Noch wichtiger ist das Verhalten gegen Salpetersäure von 40° B. Beim Eingiessen derselben in das Benzol sollen keine weissen Dämpfe entstehen; beim Schütteln damit soll sich das Benzol nicht färben. Bei längerem Stehen wird die Salpetersäure schwach röthlich; später wird die Säure farblos, die rothe Farbe geht aber auf das Benzol über. Naphtalin wird aus einer Retorte destillirt, wobei das Quecksilbergefäss gegenüber dem untersten Theile des Halses angebracht ist. Das zwischen 210 und 225° Uebergehende wird aufgefangen. Benzaldehyd wird zweckmässig im Kohlensäurestrome destillirt. Von Methylalkohol sollen beim Sieden mit eingelegter Platinspirale 98,5 bis 99 Proc. von 66 bis 66,5° übergehen. — Bei Erdöl für Leuchtzwecke werden nach Schenkel 200 Kubikcentim. mit Perlenröhre und Dreiwegerohr destillirt und zwar so, dass in 1 Minute etwa 2 Kubikcentim. übergehen. Bei 150° entfernt man die Flamme, liest ab, entfernt nach 10 Minuten das Perlenrohr und steckt das Dreiwegerohr direkt auf den Kolben, worauf man bis 300° weiter destillirt. Ein Erdöl, welches unter 150° mehr als 5 Proc. Destillat abgibt, ist unzulässig, ein solches, das bis 300° nicht 90 Proc. liefert, ist von geringer Güte. Was von 150 bis 300° übergeht, ist als „Normal-Erdöl“ anzusehen.

Das bereits erwähnte Siederohr zur fractionirten Destillation von C. Winssinger (vgl. J. 1883. 458) besteht aus einer zweiarmigen Röhre *ADF* (Fig. 110 S. 434), welche man senkrecht durch einen Korkpfropfen am Halse eines Kolbens *M* von beliebiger Grösse befestigt. Der Arm *D* ist mit einem Thermometer versehen und mündet durch *F* in einen Liebig'schen Kühler. Im Hauptarm *A* befindet sich eine zweite Röhre *B*; dieselbe ist unten zugeschmolzen und wird genau in der Mitte der *A*-Röhre durch einen länglichen, gut gebohrten Pfropfen gehalten.

Die *B*-Röhre, welche als inwendiger Kühler dient, umfasst ihrerseits eine enge Röhre *C*. Durch diese letztgenannte lässt man einen langsamen Wasser- oder Quecksilberstrom fliessen, der dann zwischen *C* und *B* aufsteigt und schliesslich durch den Tubus *G* hinausfliesst. Das Wasser dient bei den unter 100°, das Quecksilber bei den höher siedenden Flüssigkeiten. In letzterem Falle lässt man das warme Quecksilber in einen mit frischem Wasser versehenen Scheidetrichter fliessen und hebt es von Zeit zu Zeit ab, um es in den Halter zurückzugiessen. Ein mit einem Zeiger *K* und einer empirisch getheilten Scheibe versehener Schraubenquetschhahn *H* ermöglicht mit der grössten Genauigkeit den Wasserbezieh. Quecksilberstrom nach der Temperatur, welche das Thermometer *E* angeben soll zu regeln. — Bei der Handhabung des Apparates ist noch Folgendes zu berücksichtigen: Damit die Röhre *B* keinen Temperaturstoss bekommt, ist der Hahn *H* im Augenblick des Siedens der Flüssigkeit zu öffnen, um bei Zeiten schon einen langsamen Kühlstrom durch *B* gehen zu lassen. Sobald die Dämpfe das Thermometer erreicht haben, dreht man langsam den Hahn *H*, bis die Temperatur der entweichenden Dämpfe so tief wie möglich liegt. Der Brenner wird so regulirt, dass ein genügendes Zurückfliessen eintritt. Man überlässt den so eingerichteten Apparat sich selbst, bis das Ausfliessen durch *F* scharf abnimmt, was durch Schwankungen im Thermometer zu ersehen ist. Der Hahn *H* wird dann nur etwas geschlossen, um die Kühlung im Siederohr zu mindern, so dass man eine zweite Fraction bekommt u. s. f.

Fig. 110.



L. Weigert[1]) verbindet den Kochkolben *A* (Fig. 111) mit einem leeren Kolben *B*, auf welchem das 65 Centim. hohe, mit Glasperlen zu $^3/_4$ gefüllte Siederohr steht. Zwischen beide Kolben ist eine Glasplatte *D* gestellt und Kolben *A* ist mit einer Blechhülle umgeben.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. *365.

Die Einrichtung des Apparates zur fractionirten Destillation von E. Hart[1]) ergibt sich aus beistehender Fig. 112.

G. W. A. Kahlbaum[2]) untersuchte die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck.

Der Kühler von J. Walter[3]) besteht aus einer Proberöhre (Eprouvette) mit doppelt durchbohrtem Kautschukstöpsel, durch dessen Bohrungen zwei aussen rechtwinklig gebogene Glasröhrchen gehen, das

Fig. 112.

Fig. 111.

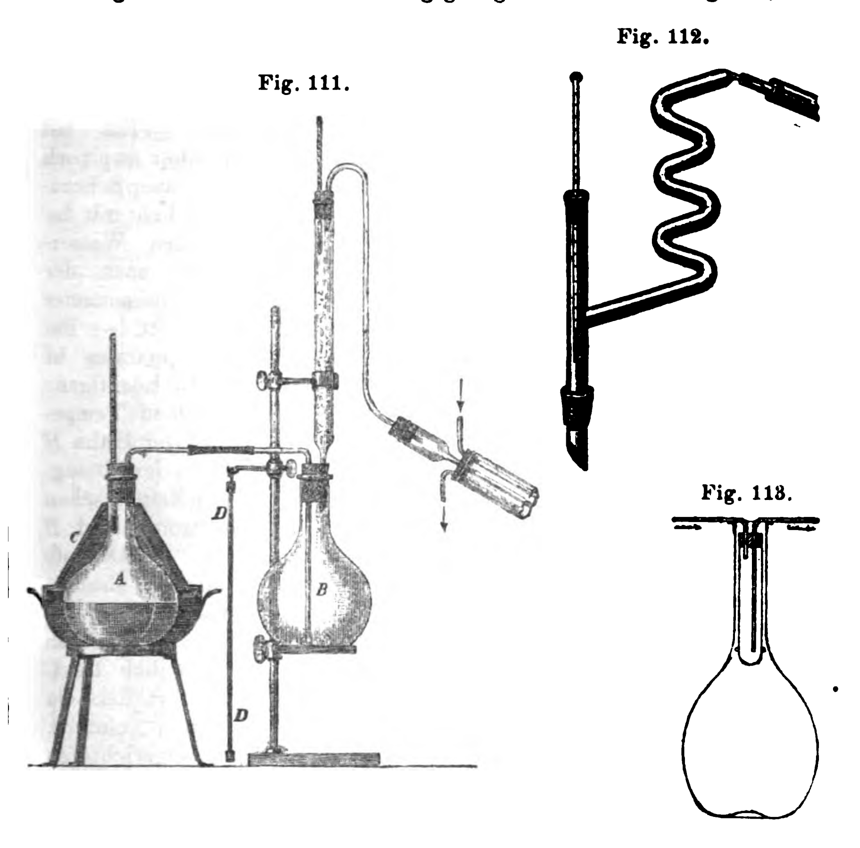


Fig. 113.

eine bis auf den Boden der Röhre, das andere blos bis durch den Stöpsel. Das Kühlwasser leitet man durch das kürzere Rohr ein und das längere aus. Beim ersten Füllen dreht man das Ganze um, damit die Luft herausgetrieben wird. Diese Vorrichtung hängt, auf den umgebogenen Glasröhrchen ruhend, wie Fig. 113 zeigt, in dem Kolbenhalse und dient

1) Amer. Chem. Journ. 1884 S. 179.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1245.
3) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *369.

als kleiner, aber sehr wirksamer Rückflusskühler, dessen Hauptvorzug in der leichten Hantirung besteht. Diese Eigenschaft tritt besonders dann hervor, wenn man von Zeit zu Zeit feste Substanz in den Kolben zu werfen hat, z. B. beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessiglösung o. dergl. Noch mehr Vortheil bietet diese Art Kühlung beim Arbeiten mit Substanzen, welche Kautschuk- und Korkverschlüsse, wie dieselben zum Verbinden mit dem gewöhnlichen Liebig'schen Kühler nöthig sind, angreifen, so beim längeren Kochen mit Salpetersäure, um Oxydationen oder Nitration zu bewirken, beim Arbeiten mit Phosphorpentachlorid u. a. Man wende in allen solchen Fällen Rundkolben mit langen Hälsen (bis 1 Meter und darüber) an und hänge in diese eine entsprechend lange Kühlröhre von der Form Fig. 114. Damit kann man die genannten, sonst so lästigen Operationen sauber ausführen, ohne durch die

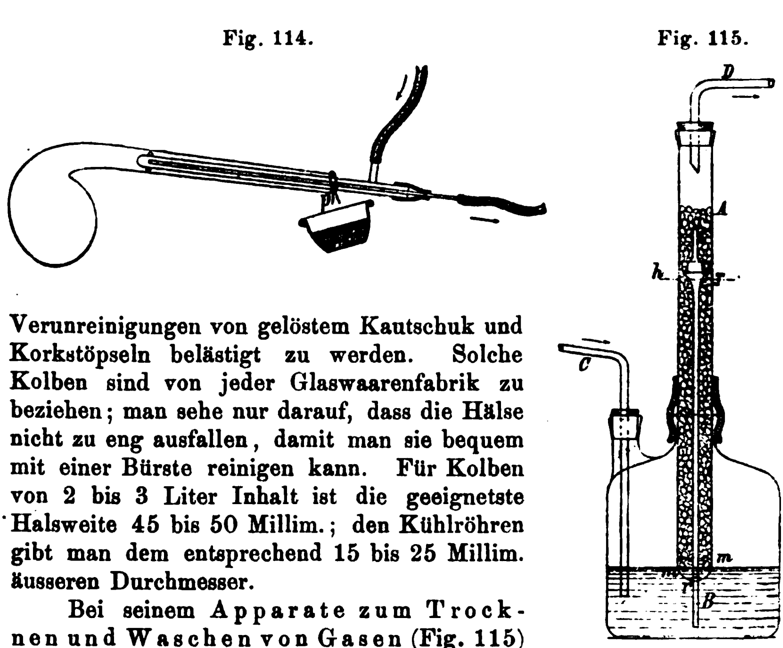


Fig. 114. Fig. 115.

Verunreinigungen von gelöstem Kautschuk und Korkstöpseln belästigt zu werden. Solche Kolben sind von jeder Glaswaarenfabrik zu beziehen; man sehe nur darauf, dass die Hälse nicht zu eng ausfallen, damit man sie bequem mit einer Bürste reinigen kann. Für Kolben von 2 bis 3 Liter Inhalt ist die geeignetste Halsweite 45 bis 50 Millim.; den Kühlröhren gibt man dem entsprechend 15 bis 25 Millim. äusseren Durchmesser.

Bei seinem Apparate zum Trocknen und Waschen von Gasen (Fig. 115) reicht das Rohr *A* bis etwas unter die Flüssigkeit, hat hier 3 bis 4 entsprechend weite Oeffnungen *m*, welche den Eintritt des Gases mit der Flüssigkeit gestatten, aber die Glasstückchen nicht durchfallen lassen. Die Oeffnung *r* in der Achse von *A* erlaubt den freien Durchgang der Trichterröhre. Der Trichter *T* hat an seinem oberen Rande 3 bis 4 angeschmolzene Glaströpfchen *e* (Fig. 116), um ihn achsial in *A* zu halten; ferner ist empfehlenswerth, in diesen äusseren Trichter noch ein kleines Trichterchen *t* verkehrt einzusetzen, welches unten am Rande auch drei angeschmolzene Glaströpfchen hat. Um die Röhre *A* füllen zu können, wird das Trichterrohr (eine Glasröhre von

2 bis 4 Millim. lichter Weite, je nach der Oeffnung von A) ein gutes Stück länger gemacht, als man es später braucht und dann in ersteres so eingeschoben, dass der Trichter noch ein Stück über der oberen Mündung von A ragt, während das untere Ende schon durch die Oeffnung r vorsteht. In dieser Lage werden die beiden Röhren gehalten oder auch durch ein Stückchen Kautschukschlauch befestigt, der Zwischenraum von beiden mit Glasperlen, Glas-, Porzellan- oder Koksstückchen bis zur Höhe h angefüllt, hierauf B heruntergezogen, bis der Trichter auf der Füllung aufsitzt, dann das Trichterchen t eingesetzt und auf dieses noch vorsichtig eine Schicht Füllmaterial gegeben.

J. Habermann[1]) empfiehlt eine Waschflasche (Fig. 117) und einen für die Bestimmung von Ammoniak u. dergl geeigneten Absorptionsapparat (Fig. 118).

Die Waschflasche von F. Allihn[2]) (Fig. 119) besteht aus dem inneren cylindrischen Waschgefässe, welches an das Zuleitungsrohr angeschmolzen ist und der eigentlichen Waschflasche. Um den Apparat

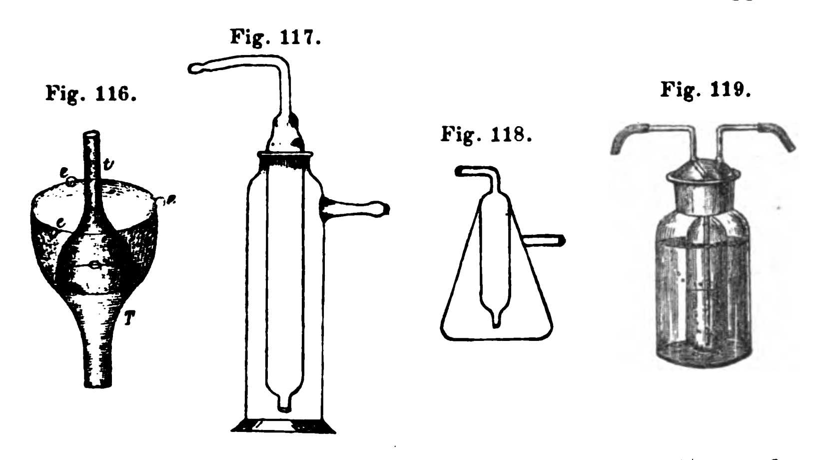


Fig. 116. Fig. 117. Fig. 118. Fig. 119.

in Thätigkeit zu setzen, füllt man die Flasche zu etwa $^3/_4$ mit der Waschflüssigkeit und setzt den eingeschliffenen hohlen Stopfen auf, in welchen das Zuleitungsrohr mit dem daran befindlichen inneren Waschgefässe und das Ableitungsrohr eingeschmolzen sind. Durch eine leichte Neigung der Flasche erreicht man, dass die Flüssigkeit auch in das innere Gefäss tritt, welches dieselbe bis zu dem in der oberen Hälfte angebrachten Löcherkranze erfüllt. Das Zuleitungsrohr ist an seinem unteren Ende offen, hat aber einige Millimeter höher 2 Reihen feiner Oeffnungen, durch welche das Gas, in kleine Bläschen zertheilt, in das innere Waschgefäss eintritt. Nachdem es durch die hier befindliche Waschflüssigkeit gezogen ist, gelangt das Gas durch die kreisförmig an-

1) Verhandl. d. naturw. Vereins in Brünn Bd. 22; Sonderabdruck.
2) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *118.

geordneten Löcher desselben, abermals in eine grosse Anzahl kleiner Bläschen zertheilt, in das Hauptgefäss und wird hier zum zweiten Male gewaschen.

R. Müncke[1]) beschreibt einen Doppelaspirator und einen Apparat zur maassanalytischen Bestimmung der Kohlensäure. Auf einem eichenen Grundbrette sind zwei starke, etwa 1 Meter lange Metallstäbe festgeschraubt, welche an ihren oberen Enden durch einen Querstab verbunden sind. An dem einen Stabe bewegt sich in einer federnden Vorrichtung die Niveauröhre *b* (Fig. 120), an dem anderen ist die Gasmessröhre *a*, die Luftröhre *c* und ein Thermometer *e* verstellbar angeschraubt. Die Gasmessröhre, welche in 200 bezieh. 300 Kubikcentim. eingetheilt ist, trägt bei *d* einen Dreiweghahn, welcher theils die Verbindung mit der Atmosphäre, theils mit der Luftröhre *c* bezieh. mit der Entwickelungsflasche vermitteln kann. Das Säuregefäss in der Entwickelungsflasche ist aus Hartgummi gefertigt. Die Röhren *a*, *b* und *c* sind unter einander durch Schläuche verbunden. Die Niveauröhre *b* ist kurz und weit, die Messröhre dagegen hat einen solchen Durchmesser, dass 0,5 Kubikcentim. genau abgelesen werden können. Durch Form, Grösse, bequeme Handhabung der Röhre *c* und durch die Vorrichtung, dieselbe dicht an die Messröhre anlegen zu können, ist man in den Stand gesetzt, die Einstellung in gleiche Höhe bewirken zu können. Der Dreiweghahn gestattet einen dichten und bequem verstellbaren Verschluss. — Eine entsprechende Vorrichtung beschreibt R. Baur (*D. R. P. Nr. 27 498).

Fig. 120.

Fig. 121.

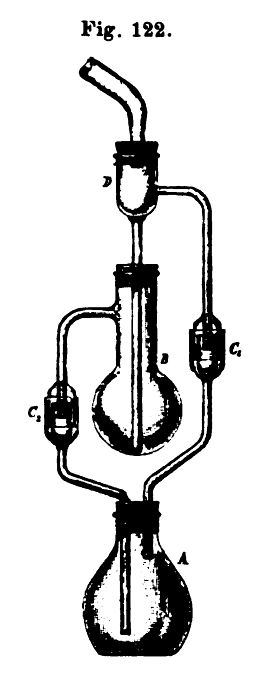
Das von G. Loges[2]) verwendete Zersetzungsgefäss zum Scheibler'schen Kohlensäure-Apparate besteht aus einem etwa 15 Centim. hohen Pulverglase, dessen durchbohrter Kautschukstöpsel ein mit seitlicher Oeffnung *e* (Fig. 121) versehenes Glasgefäss *g* trägt. Man bringt nun in gewöhnlicher Weise die zu zersetzende Substanz in die Flasche, füllt das innere Glasgefäss durch einen Trichter mit gebogenem Rohre bis zur Marke mit Salzsäure und lässt nach Zusammensetzung des Apparates die Säure durch seitliches Neigen des Gefässes ausfliessen (vgl. J. 1883. 471).

Der Extractionsapparat von H. Schwarz[3]) besteht aus

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *219.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 12 S. *271.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. *368.

einem Kölbchen A (Fig. 122) mit Aether, während B die zu behandelnde Flüssigkeit u. dergl. aufnimmt. Die obere Oeffnung desselben ist durch einen Kork verschlossen, durch welchen das Trichterrohr D durchgeht, welches bis auf den Boden von B herabgeschoben und ebenfalls mit einer seitlichen Abzweigung versehen ist. Die Oeffnung des Trichterrohres nimmt den Vorstoss des Rückflusskühlers auf. Zur Verbindung von B und D mit den Röhren des Kolbens A sind die Quecksilberverschlüsse C_1 C_2 angewendet, welche absolut dichten Abschluss und grosse Beweglichkeit vereinen und deren Construction sich aus der Zeichnung selbst ergibt. Der Kolben A steht auf einem schwach geheizten Wasserbad. Der sich bildende Aetherdampf geht durch das unter dem Kork mündende Rohr über C_1 nach D und dem Rückflusskühler. Der condensirte Aether fliesst in D und gelangt unter die zu extrahirende Flüssigkeit, steigt durch dieselbe auf und sammelt sich im Halse von B an. Allmählich erreicht die vollkommen klare Aethersäule die Abflussstelle im Halse und fliesst dann über C_2 auf den Boden des Kolbens A, bis wohin die zweite Röhre reicht. Man kann die Extraction auf diese Art tagelang ohne weitere Controle fortgehen lassen, falls nur für gute Kühlung des Rückflusskühlers gesorgt ist. Wird nichts mehr extrahirt, was man durch Lösen der Verbindung und Verdampfen eines Tropfens controlirt, so drängt man durch vorzeitiges Eingiessen von Wasser in D den letzten Rest Aether nach A, entleert und reinigt B, stellt den Apparat wieder zusammen und destillirt aus A den Aether vollständig ab, der sich in B ansammelt. Ist A entleert und gereinigt, so kann man den Aether wieder durch neu zu extrahirende Lösung, die man in D giesst, verdrängen, nach A treiben und den Process aufs Neue beginnen (vgl. J. 1883. 465).

Fig. 122.



Wird nach K. Zulkowsky[1]) ein filtrirter Malz- oder Hefenauszug in eine Schüttelflasche oder in ein Proberöhrchen mit ungefähr $^1/_4$ bis $^1/_2$ Raumtheilen Aether versetzt und kräftig geschüttelt, so scheidet sich das Ferment nach kurzer Ruhe als eine Froschlaich artige Masse in der obenauf schwimmenden Aetherschicht ab. Die Abscheidung des Fermentes unter diesen Verhältnissen ist nur dann erklärlich, wenn man annimmt, dass sich dasselbe nicht in löslicher Form in der Flüssigkeit befindet, sondern dass Diastase und Invertin protoplasmatische Stoffe darstellen. Daraus erklärt sich auch, warum ganz klare Malz-

1) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1884 S. 6.

auszüge sich so ausserordentlich schwierig filtriren lassen. — Diese Behandlung mit Aether erleichtert das Auswaschen von gefällter Thonerde, Eisenhydrat, Magnesiumhydrat und ähnlichen Niederschlägen ungemein.

Nach J. P. y More in Barcelona (*D. R. P. Nr. 28 721) geschieht das Ansaugen des Hebers *A* (Fig. 123) durch Einblasen von Luft oder Dampf in Rohr *B*.

Der Filtrirtrichter (Fig. 124) von F. Allihn[1]) hat oben eine cylindrische Verlängerung von 1 bis 2 Centim. Höhe, in welche der in der Mitte mit Tubus versehene Deckel gut eingeschliffen ist. In dem Tubus befindet sich ein Stopfen und in der Bohrung des letzteren ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr. Der Trichter sitzt vermittels eines durchlochten Stopfens auf dem Filtrirkolben, der ein seitliches Ansatzrohr trägt. Soll nun beim Filtriren der Zutritt der äusseren Luft vermieden werden, so verbindet man die in den Tubus des Trichterdeckels

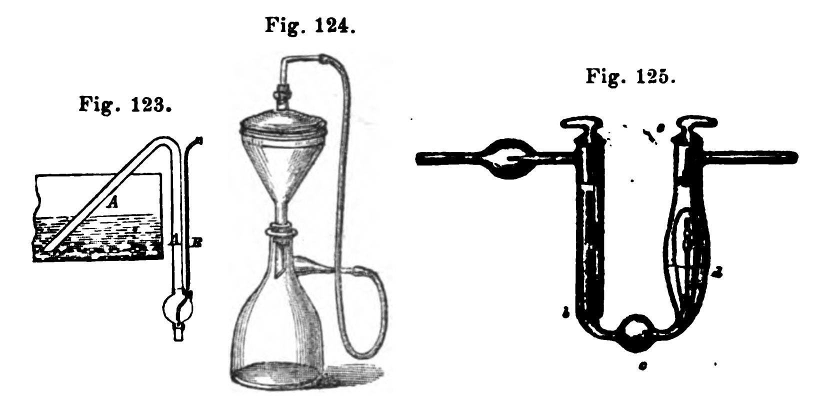


Fig. 123. Fig. 124. Fig. 125.

luftdicht eingesetzte Glasröhre mit dem Ansatzrohr des Filtrirkolbens durch einen Schlauch. Alsdann ist das Innere des Apparates von der äusseren Luft vollständig abgeschlossen. Die Luft, welche durch die herabtropfende Flüssigkeit aus dem Kolben verdrängt wird, strömt durch den Schlauch in den Trichter, und es kann somit niemals in dem Trichter eine Verdünnung oder in dem Kolben eine Verdichtung der Luft eintreten.

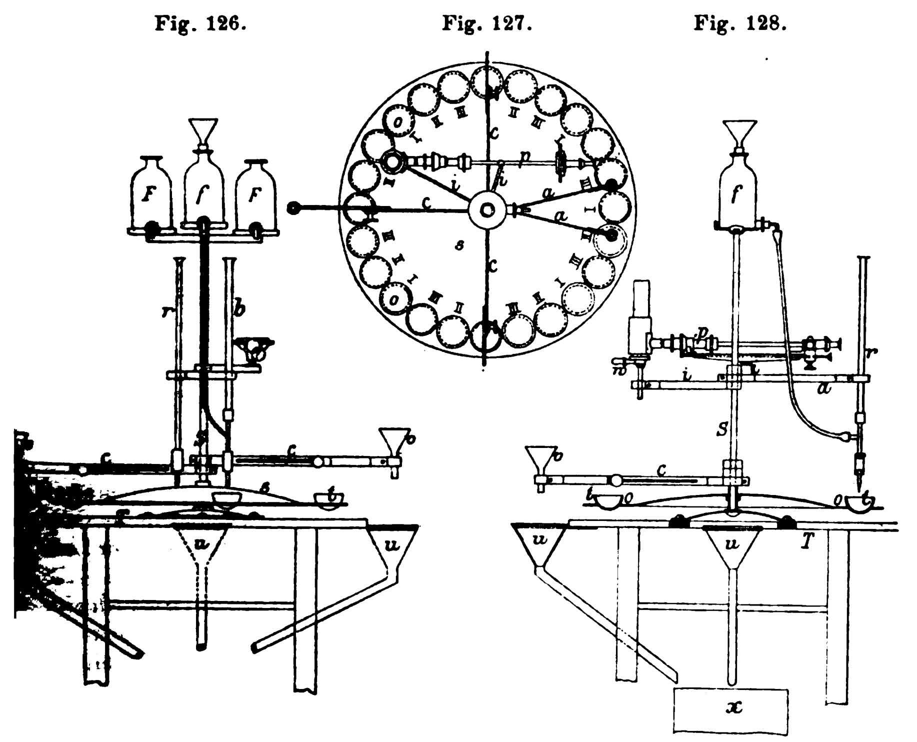
S. Schmitz[2]) empfiehlt an Stelle des Chlorcaliumrohres bei Elementaranalysen den Apparat Fig. 125. Der an verengter Stelle *b* ein Stückchen Platindrahtnetz tragende Schenkel *a* nimmt eine Stange glasiger Phosphorsäure auf. In dem zur Aufnahme der concentrirten Schwefelsäure bestimmten Schenkel *d* ist das bekannte Stück des Schrötter'schen Exsiccatoraufsatzes eingeschmolzen. Im Schen-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 517.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 516.

kel *d* merkt man zweckmässig den durch einmaligen Versuch zu ermittelnden Stand der Schwefelsäure, bei welchem ein Zurücksteigen der Säure nicht stattfinden kann. Das horizontale Röhrenstück *c* ist behufs Aufnahme der zerflossenen Phosphorsäure kugelförmig aufgeblasen. In dem hohlen Hahn *e* ist ein nach oben sich verengendes Röhrchen eingeschmolzen und zwar so, dass die Anschmelzung unterhalb der Oeffnung *g* angebracht ist. Da beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch Schwefelsäure sich grosse Blasen bilden, die aber stets an der Wölbung der eingeschmolzenen Glocke platzen, könnten sonst Verluste entstehen. — Nach W. Mathesius[1]) ist die Verwendung von Schwefelsäure als Trockenmittel bei Elementaranalysen nicht zu empfehlen, da Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. theilweise sich der Luft beimengt; Phosphorsäureanhydrid ist daher vorzuziehen.

G. Hoppe in Bohrendorf (*D. R. P. Nr. 27 287) hat bei seinem Titrirapparate für Rübensäfte u. dergl. auf dem Tische *T* (Fig. 126 bis 128) ein Stativ *S* mit drehbarer Scheibe *s* befestigt, in

Fig. 126. Fig. 127. Fig. 128.



deren Oeffnung *o* die Titrirschalen *t* eingehängt werden. Um Verwechslungen zu vermeiden, sind die Oeffnungen *o* nach einander mit

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 345.

den drei römischen Ziffern I bis III entsprechend der ersten, zweiten und dritten Saturation des Saftinhaltes der Schalen bezeichnet. Die Stativstange *S* trägt oben eine Flasche *f* zur Aufnahme der Probesäure, ein Gabelarm *a* an einem Ende eine Bürette *b* mit Probesäure, am anderen eine Röhre *r* mit Corallin. Drei in der Länge verstellbare Arme *c* tragen je einen Trichter *v* zum Filtriren der drei verschiedenen Säfte. Unter jedem dieser Trichter sind am Tische *T* Auffangtrichter *u* angebracht, welche den überlaufenden Saft in ein gemeinsames, unter dem Tische aufgestelltes Gefäss *x* überleiten. Der zu untersuchende Saft wird in einem der Trichter *v* filtrirt, von welchen drei, je einer für einen der Säfte, vorhanden sind. Den durchfiltrirten Saft lässt man in ein Gefäss von 10 Kubikcentim. Inhalt eintropfen, giesst nach erfolgter Füllung den Saftinhalt in die dazu bestimmte Schale *t* und stellt die letztere zunächst unter die mit Corallinflüssigkeit gefüllte Röhre *r* ein. Von dieser Flüssigkeit setzt man dem Saft so viel zu, bis derselbe roth gefärbt erscheint. Hierauf stellt man die betreffende Schale unter die Probesäure enthaltende Bürette *b* ein und lässt davon so viel zutröpfeln, bis der Saft wieder diejenige Farbe annimmt, welche derselbe vor dem Zusatze von Corallinflüssigkeit hatte. Aus der Menge der abgelaufenen Probesäure ersieht man dann, ob die Säfte genügend saturirt sind. Die ebenfalls von dem Stative *S* getragenen Flaschen *F* dienen zur Bestimmung des Zuckergehaltes im Abdruckwasser und in den ausgelaugten Schnitzeln; ferner ist an dem Stative mittels zweier Arme *i* ein Polarisator *p* mit der Spitze *w* für den Anschluss eines Gummischlauches zur Speisung des Gasbrenners befestigt.

Der T i t r i r a p p a r a t von E. G r e i n e r in Stützerbach, Thüringen, (*D. R. P. Nr. 26 830) soll namentlich zur Bestimmung der Alkalität in den Saturationssäften dienen. Die Skale der Bürette zeigt rechts die Eintheilung in Kubikcentimeter, links die entsprechende Kalkmenge. Man füllt die Flasche *A* (Fig. 129 und 130) mit Normalsäure, misst mit dem Glase *F* 100 Kubikcentim. Saturationsflüssigkeit, gibt dieselbe in die Schale *E* und färbt mit einigen Tropfen Lackmustinctur blau. Dreht man nun das Küken der Hahnbürette *B*, so fliesst die Normalsäure zu und steigt bis zum Nullstriche. Dann wird durch Rechtsdrehen weiteres Zufliessen verhindert. Dreht man noch weiter nach rechts, so kann die Säure durch den Hahn abfliessen und mischt sich tropfenweise mit dem gemessenen Safte in

Fig. 129.

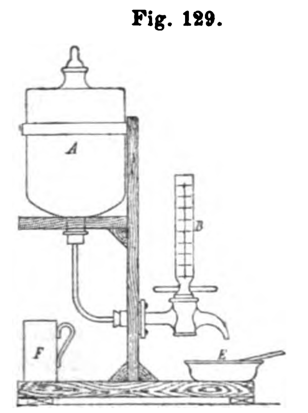
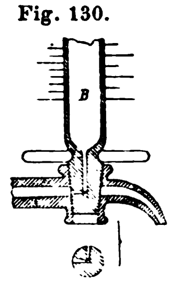


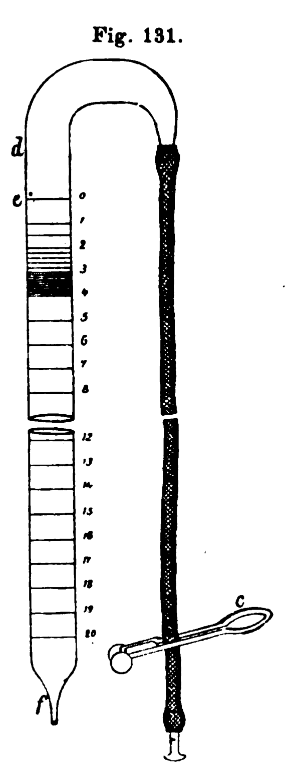
Fig. 130.



der Schale E. Tritt die violette Färbung ein, so dreht man das Küken zurück. Die Skale gestattet nun die direkte Ablesung der Alkalität in Procent.

R. Hübner in Jena (*D. R. P. Nr. 27 505) verwendet als Pipettbürette ein unten zu einer feinen Oeffnung ausgezogenes, entsprechend getheiltes Glasrohr, welches, wie aus Fig. 131 zu sehen, oben gebogen ist. Dasselbe wird mit dem oberen, nicht getheilten Ende d e in einen Halter geschraubt, dann das Gefäss mit der Normallösung so weit von unten über dasselbe geschoben, dass die ausgezogene Spitze f, je nach der gewünschten Menge Lösung, genügend weit in die Flüssigkeit taucht. In dieser Stellung saugt man unter Lüftung des Quetschhahnes c Luft durch den Schlauch und so die Flüssigkeit in dem Rohre bis zu jedem beliebigen Punkte, auf welchem dieselbe selbstverständlich stehen bleibt, sobald man den Quetschhahn wieder wirken lässt. Das Austreten der Flüssigkeit aus der so gefüllten Bürette kann nun durch den Quetschhahn c, also durch allmählichen Luftzutritt zu dem luftverdünnten Raume, genau so geregelt werden wie bei jeder anderen Bürette.

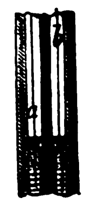
Fig. 131.



Th. Pusch[1]) empfiehlt eine Cylinderbürette, bestehend aus einem etwa 20 Centim. hohen, 1 Centim. weiten getheilten Glascylinder mit Fuss und Ausgussschnabel.

A. G. Martin in St. Denis (*D. R. P. Nr. 26 920) empfiehlt, zur sicheren Beobachtung des Standes von Flüssigkeiten eine farbige Linie a auf weissem Grunde b anzubringen, wie Fig. 132 andeutet, um durch Reflexwirkung die Flüssigkeitsoberfläche besser erkennbar zu machen.

Fig. 132.



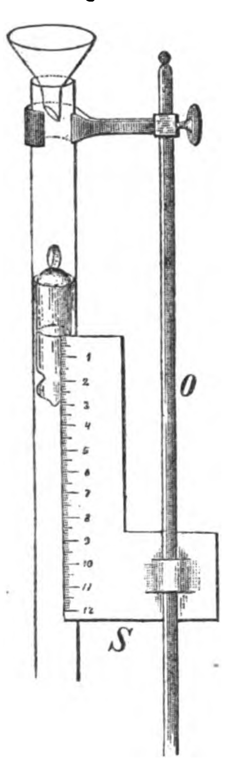
Zur Erleichterung des Ablesens beim Titriren verwendet F. Herles[2]) eine, am Bürettenhalter O (Fig. 133 S. 444) verschiebbare Skale.

Um bei Glasbüretten die genaue Füllung bis zum Nullpunkte zu erleichtern, will O. Licht in Sudenburg (D. R. P. Nr. 27 125) an der Stelle der Bürette, bis zu

1) Archiv der Pharm. 222 S. 22.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. *92.

welcher eingestellt werden soll, in der Weise eine seitliche Oeffnung blasen und daran eine offene, nach unten geneigte Glasröhre so anschmelzen, dass der untere Theil der in die seitliche Glasröhre führenden Oeffnung genau mit dem Nullpunkte oder der sonstigen gewünschten Marke zusammenfällt. Wird eine derartig construirte Bürette in beliebiger Weise bis über die Marke gefüllt, so entleert sich dieselbe sofort wieder durch die seitliche Oeffnung bezieh. Röhre allein genau bis zur Marke.

Fig. 133.

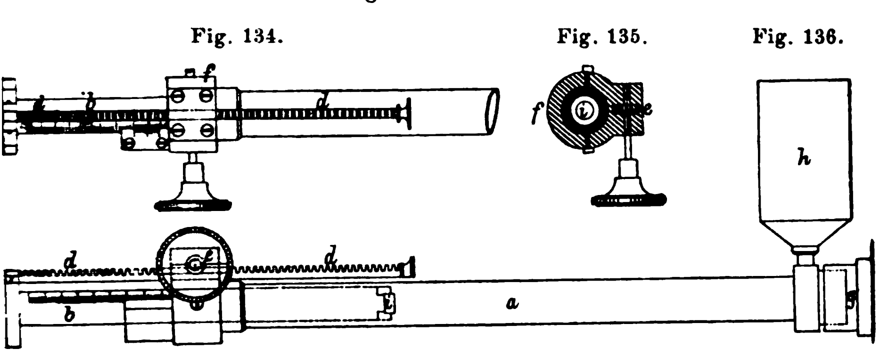


A. Guyard[1]) schlägt die Anwendung der Borsäure als Normalsäure beim Titriren vor. Nach seiner Angabe ist es schwierig, mit Schwefelsäure eine streng normale Flüssigkeit zu bereiten. Die Oxalsäure, obgleich bequem in Bezug auf Anwendung, ist in Lösung nicht ganz beständig. Borsäure hingegen ist durch Krystallisation leicht im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten und kann nach dem Schmelzen im Platintiegel als Anhydrid zur Bereitung von durchaus unveränderlichen Normalflüssigkeiten verwendet werden. An Stelle von Lackmus schlägt Guyard Hämatin (Hämatoxylin) als Indicator vor, einen Farbstoff, welcher in Bezug auf Schärfe der Reaction das erstere übertrifft und sich durch Beständigkeit im Farbumschlage vor ihm auszeichnet. Schwache wie starke Säuren verhalten sich gleich gegenüber diesem Indicator, und Borsäure bewirkt die Aenderung der Färbung mit derselben Sicherheit wie Schwefelsäure. Man wendet das Hämatin in Pulverform des Handels an und bereitet sich erst eine Lösung davon, wenn man sie nöthig hat; die wässerige Auflösung soll nicht länger wie einen Tag dienen. Einige Tropfen der letzteren färben irgend eine saure Flüssigkeit in helles Gelb; freie Alkalien bewirken Farbenänderung in Purpur und diese letztere Färbung hält während verhältnissmässig langer Zeit an. Ein Schwanken der Färbung wie beim Lackmus, welches durch die Unsicherheit in der Erkennung der Endreaction für den Beobachter oft so unangenehm ist, findet nicht statt. Hämatin ist nach Guyard eines der empfindlichsten Reagentien auf Ammoniak und selbst empfindlicher als das Nessler'sche Reagens. Spuren von flüchtigem Alkali genügen, um in Gegenwart von Hämatinlösung eine Flüssigkeit in zartes Violett zu färben, was auf der augenblicklichen Bildung von Hämateïn beruht.

1) Monit. scientif. 1883 S. 1176.

F. Schmidt und Hänsch in Berlin (*D. R. P. Nr. 25439) verwenden für ihre Polarisationsinstrumente eine Controlvorrichtung für die Quarzkeile, welche auf dem Biot'schen Gesetze beruht, wonach die Drehung der Polarisationsebene der Dicke der Schicht und der Menge der gelösten Substanz proportional ist. Wie aus Fig. 134 bis 136 zu entnehmen, ist nur die eine Glasplatte am rechten Ende der Röhre *a* fest, die andere Platte *i* sitzt aber an dem Ende einer Röhre *b*, welche in *a* wasserdicht hin- und hergeschoben werden kann. Zu diesem Zwecke

Fig. 134. Fig. 135. Fig. 136.



geht von dem freien Ende der Röhre *b* eine Zahnstange *d* aus, welche durch ein Getriebe *e* in der Fassung *f* der Röhre *a* bewegt wird. Bei der Handhabung nimmt man zunächst die Kappe *g* mit der Verschlussplatte aus Glas ab und zieht die Röhre *b* so weit wie möglich aus der Röhre *a*; dann wird letztere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und hierauf durch Glasplatte und Kappe *g* wieder geschlossen. Man steckt nun das Gefäss *h* mit Rohransatz in ein vorher durch einen Stöpsel verschlossenes Loch der Röhre *a*, so dass beim Verschieben der Röhre *b* die aus *a* verdrängte Flüssigkeit in das Gefäss *h* treten kann. Aus der an der Skale abgelesenen Länge der Flüssigkeitssäule lässt sich nun durch Rechnung für eine bestimmte Flüssigkeit leicht ermitteln, um wie viel die Flüssigkeitssäule verlängert oder verkürzt werden muss, um nach Verschiebung des Quarzkeilpaares wieder Farbengleichheit und gleiche Beleuchtungsstärke zu erzielen. (S. Zucker und J. 1883. 467.)

H. Angerstein in Schalke (*D. R. P. Nr. 27731) will ein Druckgefäss für stark saure Flüssigkeiten, besonders Salzsäure, dadurch herstellen, dass er in einen weiteren gusseisernen Kessel ein oben offenes, cylindrisches Steingutgefäss *a* (Fig. 137 S. 446) setzt. Der zwischen beiden bleibende Raum *c* kann mit Asphaltpech ausgefüllt werden, oder auch leer bleiben. Im ersteren Falle, welcher für sehr grosse Verhältnisse geeignet ist, kann das Steingutgefäss aus mehreren über einander stehenden Theilen gebildet werden. Die obere Oeffnung des Kessels wird mit einem gusseisernen Deckel versehen, welcher die Stutzen zur Verbindung an die Füll-, Druck- und Steigeleitung trägt und auf seiner inneren Seite asphaltirt ist.

Der Apparat zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten von H. de Grousilliers in Berlin (D. R. P. Nr. 24 600) besteht im Wesentlichen aus einem äusseren und einem inneren Tellersysteme. Die äusseren Teller *a* (Fig. 138 und 139) haben in der Mitte eine kreisrunde Oeffnung, welche ebenso wie der äussere Umfang des Tellers von nach unten gehenden Rändern eingefasst ist. Mit ihrem

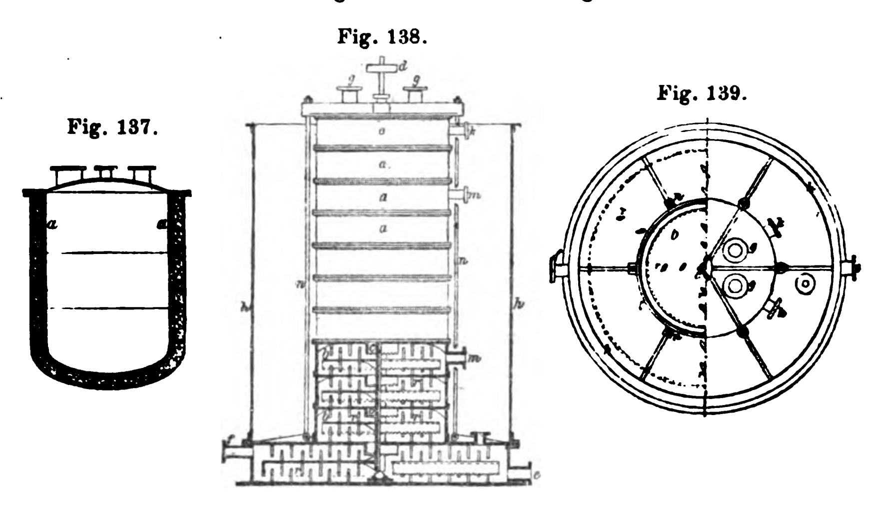


Fig. 137. Fig. 138. Fig. 139.

äusseren Rande sitzen die Teller auf einander auf, indem immer eine Gummischnur zwischen ihre Flanschen gelegt wird, welche nach Anziehung der Ankerschrauben *n* die Dichtung bildet. Die inneren Teller *b* haben in der Mitte eine vierkantige Nabe, mit welcher sie über die gleichfalls vierkantige Welle *c* geschoben werden und so mit dieser beweglich sind. Der äussere Rand des inneren Tellers geht nach unten und ist ebenso wie der innere Rand des äusseren Tellers gezahnt, damit das Gas nie an einer Seite austritt, sondern in feinen Strahlen durch die Flüssigkeit hindurchgeht. Sämmtliche Teller sind mit Rührstäben *r* versehen, welche so befestigt sind, dass die der inneren Teller beim Drehen der Welle durch die der äusseren hindurchgehen. Sobald ein Gas absorbirt werden soll, wird mittels der Riemenscheibe *d* die Welle *c* und das ganze innere Tellersystem *b* in Bewegung gesetzt. Die Flüssigkeit strömt durch Rohre *k* in den Apparat und wird ihr Abfluss aus dem Stutzen *e* so gehalten, dass der Apparat stets gefüllt bleibt und die ablaufende Flüssigkeit möglichst gesättigt ist. Das Gas strömt bei *f* ein und geht von einem äusseren Teller zu einem inneren, von diesem wieder zu einem äusseren u. s. f., unter jedem eine dünne Schicht bildend, und wird dadurch, dass die Rührstäbe die Flüssigkeit heftig bewegen, mit dieser möglichst gemischt; gleichzeitig soll hierdurch das Absetzen etwaiger Niederschläge verhütet werden. Das nicht absorbirte Gas entweicht bei *g*. Eine etwaige Reinigung kann durch

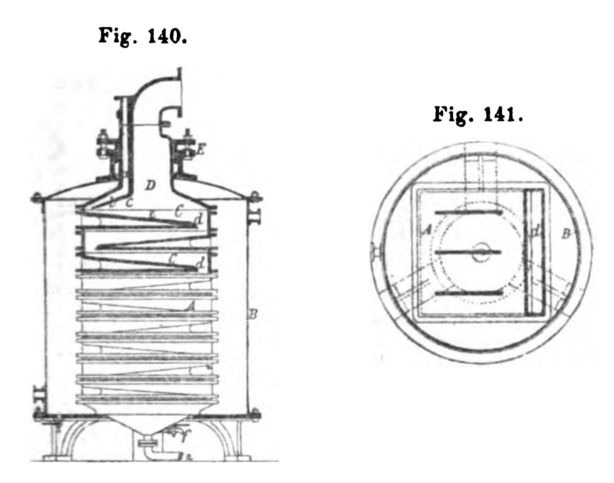
Stutzen *m* ausgeführt werden, eine erforderliche Kühlung durch Füllen des Blechcylinders *h* mit Wasser.

Zur Abdampfung und Destillation von Flüssigkeiten empfiehlt P. Calliburcés in Paris (*D. R. P. Nr. 26 327), dieselben in einem geschlossenen Gefässe zu zerstäuben und Luft hindurch zu treiben [1]).

H. Egells in Berlin (*D. R. P. Nr. 27 162) beschreibt einen ununterbrochen wirkenden Verdampfapparat *A* (Fig. 140 und 141) mit Mantel *B*. Das Abdampfgefäss trägt nach innen gerichtete, wechselweise von den beiden gegenüber liegenden Seiten ein-

Fig. 140.

Fig. 141.



geführte, aussen offene Taschen *C*. In der Wandung des Domes *D* befindet sich ein Zuflussrohr *a*, durch welches die zu verarbeitende Flüssigkeit zunächst in die über die ganze Breite des Apparates laufende Rinne *c* und von da gleichmässig über die Vertheilungsplatte *b* läuft, so dass sie in breiter dünner Schicht auf der ersten Tasche *C* ankommt. Die obere Wand *e* der Taschen ist schwach geneigt, fällt aber am Ende mit einer starken Schrägung *d* ab, während die Bodenplatte wagerecht ist und, falls Dampf zur Heizung dient, dem sich im Inneren der Tasche bildenden Condensationswasser leichten Abfluss gestattet. Die zu behandelnde Flüssigkeit geht auf den erwärmten oberen Platten der Taschen langsam nieder, bis dieselbe, durch die Schrägung *d* gezwungen, von der folgenden Schicht gleichsam abreisst und in einzelnen Strahlen oder Tropfen der nächsten Tasche zufällt. Um jederzeit prüfen zu können, ob die Flüssigkeit die gewünschten Eigenschaften erlangt hat, befindet sich dicht über dem Abflussrohre *z* oder mittels Dreiwegeverschlusses in demselben ein Probirhahn *f*. Auch kann am Boden des Gefässes ein Schauglas angebracht werden.

1) Compt. rend. 98 S. *1476.

Wo es sich um die Verarbeitung von Säuren handelt, wird man den inneren Apparat aus Blei, Porzellan, Steingut o. dgl. darstellen. Ist die zu verarbeitende Flüssigkeit ohne Einfluss auf Metalle, so wird das gute Wärmeleitungsvermögen am besten durch die Anwendung von Kupfer, Messing und selbst Eisen nackt oder verzinnt zur Wirkung kommen, während der äussere Mantel immer aus Metallen gefertigt werden kann. Um die Verschiedenheiten der Ausdehnung des äusseren und inneren Apparates auszugleichen, geht der domförmige Auslauf des oberen Theiles des Verdampfapparates durch eine Stopfbüchse *E*, über welcher alsdann durch Knierohr o. dgl. die Verbindung mit Destillirblasen oder anderen Vorlagen, oder auch mit einem Strahlapparate oder Condensator und darauf folgender Luftpumpe bewirkt wird.

III. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie; organisch.

Alkohole.

Zur Reinigung des Methylalkoholes lösen J. Regnauld und Villejean[1]) in dem aus dem Oxalate regenerirten Holzgeiste 10 Proc. Jod, setzen Natronlauge bis zur Entfärbung hinzu und destilliren den reinen Methylalkohol vorsichtig ab.

Squibb[2]) hat durch wiederholte Behandlung von Alkohol mit Kalk und Destillation absoluten Alkohol hergestellt und dessen spec. Gew. bez. auf Wasser von 15,6° zu 0,7935 bestimmt. Wasserhaltiger Alkohol zeigte folgende spec. Gew.:

Spec. Gew.	= Gew.-Proc.	Spec. Gew.	= Gew.-Proc.
0,79350	100	0,86711	72
0,79669	99	0,87665	68
0,79967	98	0,88636	64
0,80585	96	0,89561	60
0,81684	92	0,90465	56
0,82755	88	0,91365	52
0,83775	84	0,92247	48
0,84779	80	0,93101	44
0,85749	76	0,93923	40

K. Crismer[3]) empfiehlt das sog. flüssige Paraffin als Reagens auf Wasser in Alkohol, Aether und Chloroform. Das flüssige Paraffin mischt sich mit Chloroform und Aether, wenn diese Stoffe durch Natrium von Wasser und anderen Beimengungen befreit sind, in allen Verhältnissen und gibt dann eine klare Flüssigkeit. Die geringsten Mengen von Wasser oder wasserhaltigem Alkohol trüben diese Flüssigkeit, so dass man dieses Verhalten benutzen kann, um Wasser in Aether und in Chloroform nachzuweisen. 20 Kubikcentim. Chloroform oder absoluter Alkohol, welchen man 0,04 Kubikcentim. 50proc. Alkohol zusetzt, werden nach Hinzufügung einiger Tropfen flüssigen Pa-

1) Compt. rend. 99 S. 82.
2) Pharm. Zeit. 1884 S. 545.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 649.



raffins beträchtlich getrübt. Dasselbe weist also noch einen Wassergehalt des Alkohols von $^1/_{500}$ des Volums nach. — Wenn man flüssiges Paraffin und absoluten Alkohol in gleichen Mengen mischt, so trennen sich die beiden Flüssigkeiten. Die durch den Scheidetrichter abgetrennte alkoholische Flüssigkeit ist völlig klar. Aber wenn man zu derselben wasserhaltigen Alkohol zusetzt, so entsteht sofort eine dicke weisse Trübung, und das Wasser scheidet sich bald in der Form von Tröpfchen aus. Die Auflösung des flüssigen Paraffins im absoluten Alkohol kann also als Reagens auf den absoluten Alkohol selbst dienen. Das flüssige Paraffin verhält sich in gleicher Weise gegen den Methylalkohol. Reiner Amylalkohol und rohes Fuselöl lösen sich im flüssigen Paraffin auf. Es ist wahrscheinlich, dass man dieses Verhalten zur Trennung der Fuselöle von den zum Genuss bestimmten Alkoholen anwenden könnte, da sie sich nicht mit flüssigem Paraffin mischen.

Zur Herstellung von Jodäthyl übergiesst man 13 Grm. Phosphor mit flüssigem Paraffin, fügt allmählich 160 Grm. Jod, dann 60 Grm. Alkohol hinzu und destillirt. Man erhält 190 Grm. rohes oder 182 reines Jodäthyl.

Nach J. Biel[1]) kann Jodoform leicht mit Pikrinsäure verfälscht werden, da es fast denselben Schmelzpunkt hat und alle Proben der Pharmacopöe aushält. Um eine Verfälschung des Jodoforms mit Pikrinsäure zu erkennen, benutzt man das nach dem Schütteln mit Wasser erhaltene Filtrat; dasselbe muss farblos sein. Versetzt man dieses Filtrat mit einer Cyankaliumlösung, so entsteht bei reinem Jodoform absolut keine Veränderung. Ist aber nur eine Spur Pikrinsäure zugegen, so entsteht binnen 10 Minuten eine braunrothe Färbung von Isopurpursäure und binnen weiteren 10 Minuten ein braunrother Niederschlag von schwerlöslichem isopurpursaurem Kali.

Nach F. Musset[2]) muss die Prüfung des Aethers durch Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser bei 15° oder wenigstens bei einer dieser nahen Temperaturen ausgeführt werden, wenn sie sichere Resultate geben soll. Führt man den Versuch bei 0° aus, so verschwinden bei einem probehaltigen Aether 0,175 des Volumens. Beim Erwärmen trübt sich das Wasser und scheidet den zuviel aufgenommenen Aether aus. Hatte man bei höheren Temperaturen geschüttelt, so trübt sich beim Erkalten der Aether durch Wasserausscheidung.

G. Buchner[3]) macht auf eine noch nicht aufgeklärte Verunreinigung des Aethers aufmerksam, von welcher der Aether durch Rectification über Jodcadmium gereinigt werden kann. Wahrscheinlich ist diese Verunreinigung des Aethers Ursache, dass das Jodcollodium oft so schnell roth wird. Zur Prüfung des Aethers gibt man etwa 0,2 Grm. Jodcadmium in ein Reagensglas, fügt 10 Kubikcentim. Aether

1) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1884.
2) Pharm. Centralh. 1884 S. 458.
3) Chem. Zeit. 1884 S. 38.

zu und stellt einen Augenblick ins Wasserbad. Nach einigen Minuten schon färbt sich der Aether, falls er verunreinigt ist, blassgelb bis goldgelb. Zuletzt wird er dann braungelb und trübt sich unter Abscheidung eines weissen Niederschlages von Cadmiumoxyjodid. Reiner Aether bleibt hierbei vollständig farblos.

Nach A. G. Page in Gloucester (D. R. P. Nr. 26955) erhält man eine erheblich grössere Ausbeute, wenn man bei der Herstellung von Chloral den Alkohol mit 5 Proc. Eisenchlorid oder Chlorthallium versetzt und erst dann das Chlor einleitet. Die dadurch gewonnene Flüssigkeit, wesentlich ein Gemisch von Chloral, Chloralhydrat und gechlorten Aethanen, welche durch fractionirte Destillation getrennt werden können, wird alsdann vom Eisenchlorid bezieh. Thalliumchlorid abdestillirt. Die gechlorten Aethane, welche sämmtlich bei über 100° Temperatur sieden, werden durch fractionirte Destillation gereinigt, das Gemisch von Chloral und Chloralhydrat wird über kohlensaurem Kalk rectificirt, mit der nöthigen Menge Wasser versetzt und das so erhaltene Chloralhydrat in den gechlorten Aethanen umkrystallisirt.

Die Nachweisung von Alkohol mit einer Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure ist nach Versuchen von J. H. Gladstone und A. Tribe[1]) durchaus unzuverlässig.

Nach Vitali[2]) geben gleiche Theile Amylalkohol und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine schmutzigrothe Färbung. Wird nun noch einmal das nämliche Volumen Amylalkohol zugesetzt, so wird die Farbe kirschroth, dann violett. 5 bis 6 weitere Volumtheile Amylalkohol rufen eine azurblaue Farbe hervor und noch mehr Amylalkohol gibt schliesslich eine grüne Färbung. Durch Zusatz von Aether treten die Farbenerscheinungen noch brillanter auf. Dampft man die grüne Flüssigkeit ab, so nimmt sie namentlich an den Wandungen wieder eine blaue und violette Farbe an. Ueberschichtet man eine kleine Menge von Schwefelsäure mit Amylalkohol und rührt dann vorsichtig die Schwefelsäure mit einem Glasstabe auf, so treten, da immer mehr Amylalkohol sich mit der Schwefelsäure mischt, die Farben ganz in der angegebenen Reihenfolge auf. In letzterer Weise kann man die Reaction benutzen um den bei der Prüfung des Alkohols auf Fuselöl nach Betelli erhaltenen Abdampfungsrückstand der Chloroformausschüttelung wirklich als Amylalkohol zu erkennen.

Organische Säuren.

E. Waltsgott[3]) hält die, seit 5 Jahren genommenen Patente auf die Herstellung von Essig für wenig werthvoll.

Nach E. Capitaine in Berlin (D. R. P. Nr. 25438) werden in dem Siebboden zur Vertheilung des Essiggutes anstatt der üblichen

1) Journ. Soc. Chem. 43 S. 346.
2) L'Orosi 6 S. 327; Archiv der Pharm. 221 S. 964.
3) Deutsche Destill.-Zeit. 1883 Nr. 41 bis 47.

Bindfäden Glasröhrchen mit feiner Oeffnung eingesetzt. Damit nicht durch Verstopfung derselben Störungen des Betriebes eintreten können, wird die Maische durch ein über dem Siebboden liegendes aus drei verschieden dichten Schichten bestehendes Filter vollkommen klar filtrirt. Ein anderer Vertheilungsboden besitzt auf der Unterseite zwischen Sieböffnungen, welche durch ihre Grösse vor Verstopfung geschützt sind, pyramidale Erhöhungen, von deren Spitzen das Essiggut abtropft.

A. Wecker in Heilbronn (*D. R. P. Nr. 25 670) versieht die in dem Senkboden des Essigbilders angebrachten Einlaufröhren mit verstellbarer Abflussvorrichtung.

Nach J. Vollmer und Ch. Wörnle in Stuttgart (*D. R. P. Nr. 28 284) wird zur Essigspritfabrikation ein aus rechteckigen buchenen Dielen hergestelltes Blocksystem verwendet.

G. Heinzelmann[1]) bespricht die Bekämpfung des Essigpilzes. Salicylsäure wirkte erst wenn mindestens 0,075 Proc. vorhanden waren. Besser zeigte sich das Ausschwefeln der Räume und die Verwendung von Calciumbisulfit. Ein Bilder erhielt abends in Zwischenräumen von 1 Stunde 3 Uebergüsse bestehend je aus 6 Liter Essig und 60 Kubikcentim. sauren schwefligsauren Kalk, nachdem sämmtliche Zuglöcher geschlossen waren. Die Zuglöcher wurden erst am anderen Morgen wieder geöffnet, und in dieser Zeit war die Temperatur des Bilders von 36° bis auf 27° gefallen, ein Zeichen, dass die Schwefligsäure den Essigpilz abgetödtet hatte. Jetzt wurden einige Aufgüsse reinen Essigs verabfolgt, das unten im Bilder Vorhandene abgenommen, welches keinen übelen Geruch und Geschmack angenommen hatte, und mit Essiggut der Bilder wieder in Thätigkeit versetzt. Das Resultat war, dass der Essig bald klarer und stärker wurde. Durch mehrmaliges Aufgiessen von stärkerem und Abzapfen des fertigen Essigs wurde die Leistungsfähigkeit dieses Bilders in wenigen Tagen von 2 Proc. bis auf 5 Proc. Essigsäure gehoben. — Wenn man ferner solange heissen Essig in die Bilder giesst, bis derselbe unten mit 50° abfliesst, so kann man sicher annehmen, dass alle Essigälchen abgestorben sind. Der Bilder wird dann durch Uebergüsse von gutem kalten Essig wieder auf seine Normaltemperatur gebracht und durch Aufgüsse von Essiggut in Arbeit gesetzt. Den durch Essigälchen getrübten Essig muss man selbstverständlich vorher aus dem Bilder entfernen. Der durch Essigpilz und Essigälchen stark getrübte Essig lässt sich auch durch Erwärmen bis auf 50° leicht klären, indem sich die Aelchen, welche durch ihre Bewegungen das Absetzen des Essigpilzes verhindern, nach dem Absterben mit dem Pilz am Boden des Gefässes ablagern.

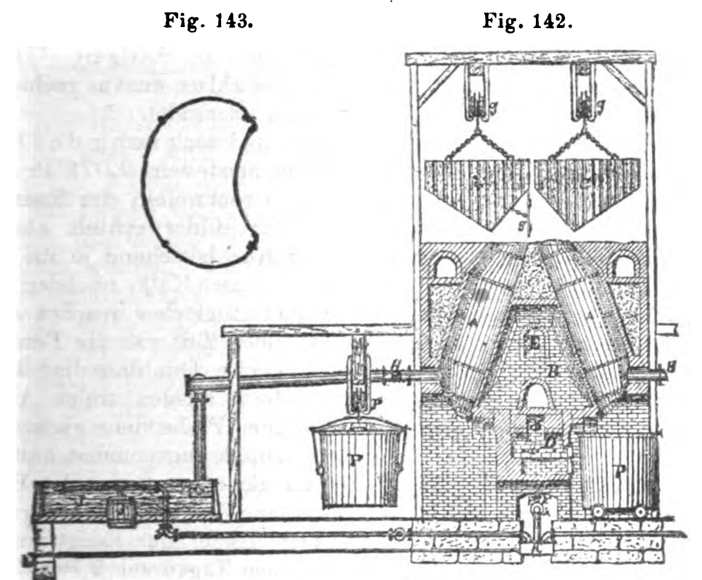
M. Grodzki[2]) hat in den höher siedenden Antheilen des Holzessigs das Lakton der normalen Valeriansäure aufgefunden. Das Valerolakton bildet eine farblose, bei 18° nicht erstarrende Flüssigkeit,

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 369.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1369.

welche bei 206° siedete und sich in Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit löste, aus welcher durch kohlensaures Kali das Lakton wieder unverändert abgeschieden werden konnte.

J. A. Mathieu[1]) baute in Michigan eine Holzdestillation mit schrägstehenden Retorten *A* (Fig. 142) aus Eisenblech, deren Querschnitt Fig. 143 zeigt. Die concave Seite derselben ist nach der Feuerung *B* gerichtet. Das zu verkohlende Holz wird durch Kästen *C* zugeführt, welche in bekannter Weise an auf Schienen *g* laufenden Rädern hängen.

Fig. 143. Fig. 142.



Die Kohle stürzt in Kessel *P*, welche sofort bedeckt und ebenfalls auf Schienen weiter befördert werden. Die entwickelten Dämpfe entweichen durch Rohr *H* zu den im Behälter *T* liegenden Kühlschlangen. Theer, Holzessig u. dgl. sammeln sich im Fasse *j*, die Gase gehen durch das damit verbundene Rohr, den Sicherheitskasten *K* und Rohr *k* bei *d* in die Feuerung (vgl. J. 1880. 417).

Zur Werthbestimmung des essigsauren Kalkes wird derselbe nach Stillwell[2]) mit Phosphorsäure destillirt, da diese nicht auf die organische Substanz wirkt; der Retorteninhalt kann fast ganz abgedampft werden, ohne dass etwa vorhandenes Chlorcalium oder Chlornatrium zersetzt wird. Bei Anwendung des fünffachen Gewichts Phosphorsäure auf den essigsauren Kalk löst sich der gebildete phosphorsaure

1) Engineering Mining Journ. 37 S. *161.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 4 S. 104.

Kalk rasch wieder und die Destillation verläuft ruhig und ohne Stossen, wird aber durch Anwendung eines Dampfstromes sehr befördert.

C. O. Weber[1]) empfiehlt die Bestimmung der Essigsäure in ihren Salzen als Silberacetat. Die Analyse wird in der Weise ausgeführt, dass man 10 Grm. eines zu feinem Pulver verriebenen Durchschnittsmusters in eine 250 Kubikcentim.-Flasche bringt, mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt, abkühlen lässt und sodann mit Wasser bis zur Marke auffüllt. Die Lösung wird durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt und je 25 Kubikcentim. des Filtrats zu einer Bestimmung verwendet. Dieselben werden in ein Becherglas gegeben, 50 Kubikcentim. absoluter Alkohol zugesetzt und nun die Essigsäure mittels alkoholischer Silberlösung ausgefällt. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, bringt man die überstehende Flüssigkeit auf ein Saugfilter, wäscht ersteren mit 60-proc. Alkohol und bringt ihn nach und nach auf das Filter, wo man ihn mit Alkohol vollends von Silbernitrat befreit. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man sodann in verdünnter, erwärmter Salpetersäure und titrirt sodann mit $^1/_{10}$-Normal-Chlornatrium. Es entspricht jeder Kubikcentim. verbrauchter Kochsalzlösung 0,006 Grm. Essigsäurehydrat.

F. Göbel[2]) bestimmt zur Untersuchung des essigsauren Kalkes die zur Zersetzung desselben erforderliche Menge Phosphorsäure. Zu diesem Zwecke löst man 150 Grm. Oxalsäure zu 1 Liter auf, stellt darauf Natronlauge und auf diese Phosphorsäure ein, entspr. 100 Grm. Essigsäure. — Man versetzt nun eine Probe von etwa 2,5 Grm. des essigsauren Kalkes mit 50 Grm. Phosphorsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Hierauf nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und dampft abermals zur Trockne. Dieses wird so lange fortgesetzt, bis kein merklicher Geruch von Essigsäure mehr wahrzunehmen ist. Dann nimmt man den Rückstand abermals mit Wasser auf und titrirt nun mit der betreffenden Natronlauge, wobei als Indicator Phenolphtalein angewendet wird. Die verbrauchten Kubikcentim. Natronlauge entsprechen derjenigen Menge Phosphorsäure, welche mehr zugesetzt war, als die Bindung des Kalks erforderte. Diese gefundene Menge Phosphorsäure zieht man ab von den ursprünglich angewandten Kubikcentim. Phosphorsäure und erhält so diejenige Menge derselben, welche an die Stelle der Essigsäure getreten ist. Da nun die Phosphorsäure genau äquivalent ist der Natronlauge, so erfährt man zugleich, wie viel Grm. Essigsäure in der angewandten Menge essigsauren Kalkes vorhanden ist, und hieraus kann man leicht den Procentgehalt an Essigsäure und auch den an reinem essigsauren Kalk berechnen. — Das so erhaltene Resultat ist aber zu gross, denn der essigsaure Kalk enthält immer mehr oder minder grosse Mengen von kohlensaurem Kalk und Aetzkalk, und diese sind es, welche das Plus des Resultates aus-

1) Chem. Zeit. 1884 S. 1684.
2) Repert. analyt. Chemie 1884 S. 374.

machen, denn sie gebrauchen zu ihrer Neutralisation auch eine bestimmte Menge Phosphorsäure. Um die Mengen dieser Beimengungen zu ermitteln, bedient man sich einer Salzsäure, welche äquivalent ist der betreffenden Natronlauge, und bestimmt alsdann in der gleichen Menge essigsauren Kalk, vermittels Titrirung mit dieser Salzsäure, den Gehalt an kohlensaurem Kalk und Aetzkalk. Als Indicator dient blaue Lackmustinctur. Die gebrauchten Kubikcentim. Salzsäure lassen berechnen, wie viel Essigsäure zuviel gefunden worden ist, und durch Subtraction dieser zuviel gefundenen Menge Essigsäure von dem zuerst ermittelten Resultate, erhält man den wirklichen Gehalt an Essigsäure.

Nach A. Vogel[1]) bietet die Jodkaliumstärkelösung ein sehr geeignetes Reagens zur Erkennung absichtlichen Zusatzes von freier Schwefelsäure, überhaupt freier Mineralsäure zum Essig. 3 Grm. Kartoffelstärkemehl werden mit 250 Kubikcentim. kalten Wassers angerührt, damit unter beständigem Umrühren gekocht und mit einer Lösung von 1 Grm. Jodkalium und 0,5 Grm. Natriumcarbonates versetzt; das Ganze verdünnt man auf $^1/_2$ Liter. Nach einigen Tagen klärt sich die milchige Flüssigkeit und kann wasserhell vom Bodensatz abgegossen werden. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, oder anderer Mineralsäuren tritt in dieser Flüssigkeit die blaue Färbung der Jodstärke nicht ein, wohl aber sofort, wenn dieselbe mit etwas chlorsaurem Kalium versetzt ist. Uebergiesst man in einer Probe einige Zentigramm chlorsaures Kalium mit stark verdünnter Schwefelsäure und erwärmt bis zum Kochen, so gibt diese Flüssigkeit nach dem Erkalten, obgleich kein Geruch nach Chlorigsäure wahrnehmbar, auf Zusatz von Jodkaliumstäkrmehllösung sofort tiefblaue Färbung. Auf diese Weise ist noch 0,2 Proc. Schwefelsäure zu entdecken. Soll nun eine Essigsorte auf einen Gehalt an Schwefelsäure geprüft werden, so bringt man in ein Proberohr etwas chlorsaures Kalium, übergiesst mit dem zu prüfenden Essig und erwärmt. Ist in dem Essig nur eine Spur freier Schwefelsäure vorhanden, so wird der mit dem chlorsauren Kalium gekochte und erkaltete Essig Jodkaliumstärkmehllösung blau oder violett färben.

Zum Nachweise von Oxalsäure im Essig fällt Casali[2]) mit essigsaurem Blei, befeuchtet den getrockneten Niederschlag mit Schwefelsäure, legt Asbest, Aetzkali und Chlorcalcium auf, erwärmt und prüft mit brennendem Span auf Kohlenoxyd.

Nach Th. Göring in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 28064) nehmen in Wasser wenig oder gar nicht lösliche Alkohole, Aether oder Ester die Essigsäure aus wässerigen Lösungen auf. Dem entsprechend werden zur Herstellung von Essigsäure Gährungsessig, Holzessig u. dgl. für sich oder unter Zusatz eines Salzes mit Aethyläther, Essigäther, Amylalkohol oder einer anderen Flüssigkeit der oben angeführten Art in innige Berührung gebracht. Soll die auszuziehende

1) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1884 S. 57.
2) Annali di Chimica 1884 S. 85.

Flüssigkeit an Essigsäure erschöpft werden, so muss die Berührung systematisch geschehen, d. h. in der Weise, dass in den Extractionsgefässen, gleichviel ob eines oder mehrere angewendet werden, Gegenströmung zwischen den beiden Flüssigkeiten stattfindet. Es wird hierdurch ausserdem der dem ursprünglichen Gehalte des Essigs entsprechende Sättigungsgrad des Extractionsmittels erreicht, weshalb ein geringerer Aufwand an letzterem erforderlich ist. Das die Essigsäure enthaltende Extractionsmittel wird, sofern es sich um Herstellung von Acetaten handelt, mit der betreffenden Base, z. B. Kalkhydrat, direkt in Berührung gebracht, wobei die Essigsäure sich mit derselben verbindet, während das Extractionsmittel von ihr befreit und für neue Behandlungen verwendbar wird. — Handelt es sich um Herstellung von concentrirter Essigsäure, so sind als Extractionsmittel leicht siedende Aether anzuwenden. Diese entweichen bei darauf folgender Destillation mit mässiger Dephlegmation fast frei von Essigsäure, während die Säure als Rückstand bleibt. Letztere enthält jedoch den Antheil Wasser, welchen das Extractionsmittel aufgenommen hatte. Beabsichtigt man daher die Darstellung einer sehr concentrirten Essigsäure, so muss dieses aufgenommene Wasser vor der Destillation durch Behandlung mit Wasser entziehenden Substanzen ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ u. dgl.) entfernt werden. — In dem Falle, dass die Gewinnung einer verdünnten, aber reineren Essigsäure aus einer unreineren der Zweck der Behandlung ist, wird das Säure haltige Extractionsmittel in einem zweiten Apparate mit reinem Wasser in Gegenströmung gebracht, welches die Säure aufnimmt, während etwa in das Extractionsmittel übergegangene Verunreinigungen darin gelöst bleiben.

V. Michaëlis in Luxemburg (*D. R. P. Nr. 26 036) will Essig, Wein, Branntwein, Parfümerien, Extracte u. dgl. mit Hilfe von Sonnenlicht oder von elektrischem Licht und Wärme concentriren oder veredeln [1]). (Erfolg ist abzuwarten. Bier ist bekanntlich sehr empfindlich gegen Sonnenlicht.)

Nach L. Weigert [2]) dient ausser Rohweinstein neuerdings auch der weinsaure Kalk als Rohmaterial für die Darstellung von Weinsteinsäurepräparaten. Beide pflegt man nach Weinstein-Graden zu handeln, d. h. man drückt den Gehalt an Calciumtartrat in Procent der äquivalenten Weinsteinmenge aus. Es geben also 260 Th. krystallisirtes Calciumtartrat 188,11 Th. saures Kaliumtartrat oder ein Weinstein-Grad ist $260 : 188{,}11 = 1{,}3821$ Kilogrm. Calciumtartrat in 100 Kilogrm. der rohen Waare, während 1 Kilogramm-Proc. (reines) Calciumtartrat = 0,7235 Weinstein-Grad zu setzen ist. Zur Bestimmung des technischen Werthes des weinsauren Kalkes wird derselbe durch Kochen mit kohlensaurem Kalium in neutrales weinsaures Kalium und Calciumcarbonat zersetzt. Man filtrirt ab und versetzt das eingedampfte Filtrat mit soviel Essigsäure, dass sich Weinstein bildet,

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 29.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 357.

wäscht diesen mit Alkohol aus und titrirt. Dabei soll der Ueberschuss an zugefügtem kohlensaurem Kalium möglichst gering sein, die Essigsäure nur in entsprechendem Ueberschusse zugesetzt, das Auswaschen genügend lang fortgesetzt werden und das mit Essigsäure versetzte Gemisch von kohlensaurem und neutralem weinsaurem Kalium muss bei dem Versetzen mit Alkohol noch Wasser enthalten, um genaue Endzahlen zu erzielen. 5 Grm. fein zerriebener weinsaurer Kalk werden in ein Kölbchen gegeben, mit 30 Kubikcentim. einer 10procentigen Lösung von kohlensaurem Kalium versetzt und 1 bis 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Kolben werden hierdurch stark angegriffen; doch ist dies ohne Einfluss auf das Ergebniss. Sodann wird in eine Porzellanschale filtrirt, mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des abfliessenden Filtrats auf roth gefärbtem Lackmuspapier keine Bläuung hervorruft. Das Filtrat wird im Wasserbade in der Porzellanschale bis auf etwa 5 Kubikcentim. eingedampft (nicht bis zur Trockne). Hierauf fügt man 5 Kubikcentim. concentrirte Essigsäure zu, neigt die Schale, so dass diese überall mit den ausgeschiedenen Theilen in Berührung kommt, und stellt 1 bis 2 Minuten auf das Wasserbad, da die Essigsäure in der Kälte nicht rasch genug einwirkt. Hierauf fügt man 100 Kubikcentim. 90volumprocentigen Alkohol zu und lässt einige Stunden stehen. Man filtrirt dann ab, wäscht mit etwa 100 Kubikcentim. 80- bis 90-procentigen Alkoholes nach, so lange bis 10 Kubikcentim. des ablaufenden Filtrats nach Verdünnung mit der doppelten Menge Wasser nur 1 oder 2 Tropfen der zum Titriren verwendeten Kalilauge bedürfen, um alkalische Reaction zu zeigen. Zur Titrirung wird jene Kalilauge verwendet, die zur Säurebestimmung im Weine dient und von welcher 1 Kubikcentim. 0,01 Grm. Weinsäure entspricht, oder 0,02508 Grm. Weinstein zu neutralisiren im Stande ist. Zu der gefundenen Weinsteinmenge zählt man bei Anwendung obiger Flüssigkeitsmengen 0,0165 Grm. Weinstein oder, wenn man 5 Grm. weinsauren Kalk angewendet hatte, 0,33 Proc. Weinstein hinzu. Es entspricht diese Berichtigung der in Lösung verbliebenen Menge von Weinstein und ist das Mittel vieler Bestimmungen. — Bei der Prüfung des weinsauren Kalkes auf kohlensauren Kalk sind Titrirmethoden ausgeschlossen, da mit denselben kein brauchbares Ergebniss zu erzielen ist. Versuche, welche mit den verschiedensten anorganischen und organischen Säuren angestellt wurden, liessen Unterschiede bis zu 10 Proc. kohlensauren Kalk finden. Die Ursache ist nicht etwa in der schwierigen Zersetzung zu suchen, oder in der unbestimmten Anzeige des Indicators, sondern in einer ganz merkwürdigen Verschiebung der Neutralitätsgrenze, bewirkt durch die Verunreinigungen des rohen weinsauren Kalkes. Die Kohlensäure muss daher ausgetrieben werden, um dieselbe zu wiegen oder zu messen. — Mitunter kommen weinsaure Kalke im Handel vor, welche auch noch Weinstein als solchen enthalten; dies ist namentlich dann der Fall, wenn die Verarbeitung der Hefe unter zu geringem Salzsäurezusatze erfolgte. Man findet zwar angegeben, dass ein Th. Salzsäure (HCl) 5,15 Th.

Weinstein zu lösen im Stande ist, entsprechend dem Verhältnisse: $HCl + C_4H_5KO_6 = KCl + C_4H_6O_6$; allein diese Reaction gilt nur für die Siedhitze. In der Kälte ist stets die doppelte Menge nöthig, um den Weinstein gelöst zu erhalten, da dann eine Rückbildung von Weinstein stattfindet. Es muss also folgendes Verhältniss eingehalten werden: $2HCl + C_4H_5KO_6 = HCl + KCl + C_4H_6O_6$. Es löst demnach 1 Th. Salzsäure (HCl) in der Kälte bloss 2,575 Th. Weinstein, oder umgekehrt bedarf 1 Th. Weinstein, um in der Hitze gelöst zu werden, 0,194 Th. Salzsäure, um auch in der Kälte gelöst zu bleiben, aber 0,388 Th. HCl. Hatte man nun bei der Verarbeitung der Hefe auf weinsauren Kalk bloss so viel Salzsäure zugesetzt, um den Weinstein warm gelöst zu erhalten, so fällt beim Abkühlen Weinstein heraus, bleibt als solcher in der Hefe während des Pressens der Säcke und scheidet sich auch in dem mit gepulvertem Calciumcarbonat versetzten Filtrat theilweise neben niederfallendem weinsaurem Kalk aus.

R. Otto[1]) zeigt, dass der Nachweis von Kalk mittels Oxalsäure in der Citronensäure, durch die Gegenwart von Ammonsalzen beeinträchtigt wird, während umgekehrt diese Salze die Erkennung von Kalk in der Weinsäure durch das genannte Reagens in geringem Grade befördern. Der Nachweis von Schwefelsäure durch Bariumnitrat ist bei beiden Säuren viel schärfer in saurer, wie in annähernd mit Ammoniak neutralisirter Lösung.

Zur Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure wird nach Th. Pusch[2]) 1 Grm. Citronensäure mit 1 Grm. reiner Schwefelsäure in einem trockenen Reagircylinder übergossen, der letztere in eine Klammer gespannt und in ein mit Wasser gefülltes Becherglas hineingehängt, darauf das Wasser bis fast zum Kochen erhitzt und bei dieser Temperatur eine Stunde erhalten. Die Säure löst sich unter Gasentwicklung und Schäumen zu einer citronengelben Flüssigkeit und ändert, falls sie rein war, diese Farbe innerhalb einer Stunde nicht; enthielt sie aber nur 0,5 Proc. Weinsäure, so verändert die anfangs citronengelbe Flüssigkeit allmählich ihre Farbe und erscheint schon nach 25 bis 30 Minuten bräunlich, nach einer Stunde rothbraun. Selbstverständlich dürfen die zu dieser Probe verwendeten Krystalle keine Holz- oder Papier-Stückchen u. dgl. enthalten.

Zur Erkennung geringer Mengen Weinsäure in Citronensäure löst man nach H. Athenstädt[3]) 0,5 Grm. der zu prüfenden Citronensäure in 10 Grm. Wasser und tröpfelt von dieser Lösung vorsichtig 5 Tropfen in 15 Grm. gesättigtes Kalkwasser. Enthält die Säure auch nur geringe Beimengung von Weinsäure, so entsteht schon nach wenigen Augenblicken eine deutliche Trübung, die um so intensiver wird, je mehr sich die Säurelösung in dem Kalkwasser vertheilt und sich mit demselben vermischt, wobei jedes Umschütteln vermieden

1) Archiv der Pharm. 221 S. 933.
2) Archiv der Pharm. 222 S. 315.
3) Archiv der Pharm. 222 S. 230.

werden muss. Es lässt sich so noch 1 Proc. Weinsäure, jedoch nur mit gesättigtem Kalkwasser nachweisen.

Zur Werthbestimmung von Brechweinstein empfiehlt W. B. Hart[1]) die Verwendung einer Chlorkalklösung zum Titriren, welche mit einer $^1/_{10}$-Normalarsenlösung (4,95 As_2O_3 im Liter) eingestellt wird, so dass ein Kubikcentim. derselben 0,0061 Grm. Antimon entspricht. Die Brechweinsteinlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht, mit Chlorkalklösung versetzt und der Ueberschuss mit Arsenlösung zurücktitrirt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $Sb_2O_3 + 2\,Cl_2 + 4\,NaOH = Sb_2O_5 + 4\,NaCl + 2\,H_2O$.

Da es nur eine einzige Benzoësäure gibt, so ist bei reiner Benzoësäure ein Nachweis ihres Ursprunges unmöglich. Das Verhalten der sublimirten Harzbenzoësäure gegen übermangansaures Kalium (vergl. J. 1883. 486) hat nur einen sehr beschränkten Werth, da es leicht ist, einer Benzoësäure beliebigen Ursprunges durch Zusatz passend gewählter Stoffe genau die gewünschte reducirende Wirkung zu ertheilen, um sie für Harzbenzoësäure ausgeben zu können. — O. Jacobsen[2]) hat nun, da die arzneiliche Wirksamkeit der officinellen Benzoësäure nicht ihrem Hauptbestandtheile, der reinen Benzoësäure, sondern nur den Beimengungen derselben zuzuschreiben ist, das bei der Behandlung der aus Siambenzoë sublimirten Benzoësäure mit Sodalösung zur Gewinnung von Natriumbenzoat abgeschiedene Brenzöl untersucht. Dasselbe bildete ein dunkelbraunes, dem Perubalsam ähnliches, aber etwas dünnflüssigeres, in Wasser untersinkendes Oel von dem angenehmen, zugleich vanille- und phenolartigen Geruche, welcher der empyreumatischen Harzbenzoësäure eigen ist. Die specielle Untersuchung ergab folgende Bestandtheile: Benzoësäure-Methylester, Benzoësäure-Benzylester oder Peruvin, Vanillin, Guajacol oder Methylbrenzcatechin, Brenzcatechin, Acetylguajacol, Benzoylguajacol und Benzophenon; Zimmtsäure-Abkömmlinge waren nicht nachzuweisen. — Mit Bezug auf die arzneiliche Wirksamkeit der mit jenen Substanzen imprägnirten Harzbenzoësäure wird man wohl dem Brenzcatechin und dem Guajacol die grösste Bedeutung beizulegen geneigt sein. Von allen genannten Substanzen ist zweifellos ausser dem Vanillin nur der Benzoësäure-Benzylester schon fertig in der Benzoë vorhanden; die übrigen verdanken den beim Erhitzen der Benzoësäure stattfindenden Zersetzungen ihren Ursprung. Guajacol und Brenzcatechin werden, wenigstens zum Theile, als Zersetzungsprodukte des Vanillins zu betrachten sein. Die Hauptmenge des in Wasser leicht löslichen Brenzcatechins geht natürlich nicht in das Brenzöl, sondern in das Natrium benzoicum über. — Das Vorkommen des Benzoësäure-Benzylesters in der Harzbenzoësäure ist in so fern bemerkenswerth, als bei seiner Oxydation durch Chromsäure oder übermangansaures Kalium

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 294.
2) Archiv der Pharm. 222 S. 366.

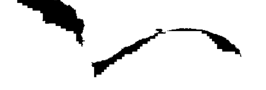


Benzaldehyd entstehen kann. Der Bittermandelölgeruch liefert also keinen absolut sicheren Beweis für eine Verunreinigung der officinellen Benzoësäure mit Zimmtsäure. Brenzcatechin ertheilt der Harzbenzoësäure die Fähigkeit, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren; der Gehalt an derselben ist aber meist so gering, dass bei der ohnehin bräunlichen Farbe der ammoniakalischen Lösung die Silberreduction nicht deutlich erkannt wird. Stets lässt sich das Brenzcatechin nachweisen, indem man aus der Benzoësäure das Natronsalz darstellt, dieses trockne Salz mit Aether behandelt und den ätherischen Auszug verdunsten lässt. Die wässerige Lösung des Verdunstungsrückstandes reducirt schon in der Kälte sofort die ammoniakalische Silberlösung und zeigt auch die übrigen charakteristischen Reactionen des Brenzcatechins. Dies Verfahren ist etwas umständlich und verlangt die Anwendung einer verhältnissmässig grossen Menge Benzoësäure; sonst bezeichnet Jacobsen dasselbe für jetzt, d. h. so lange kein Fabrikant seine Benzoësäure mit Brenzcatechin versetzt, als die beste Methode zur Unterscheidung der sublimirten Harzbenzoësäure von anderer Benzoësäure.

Nach C. Böttinger[1]) wird der Hemlockrindegerbstoff in Nordamerika in ungeheuren Mengen gebraucht und gelangt in Form von Extract in den Handel. Eine Probe Extract, welche auf Tannin bezogen etwa 20 Proc. Gerbstoff enthielt, bildete eine dicke, kaum flüssige, braune Masse, welche sich mit Hinterlassung eines rothbraunen amorphen Rückstandes in Wasser zu einer klaren, braunen Flüssigkeit löste. Von den Lösungen des Hemlockgerbstoffes bezieh. Eichenrindegerbstoffes gleicher Concentration sind die des ersteren stärker gefärbt. Der wässerigen Lösung des Hemlockgerbstoffes wird dieser durch Essigäther aber nur schwierig entzogen. Gegen Alkalien, Salzsäure und Schwefelsäure verhält sich die Lösung des Hemlockgerbstoffes wie die des Eichenrindegerbstoffes; doch sind die aus der ersteren durch Säuren abscheidbaren Stoffe, welche man der Analogie nach Hemlockroth nennen könnte, entschieden kupferiger als das Eichenroth gefärbt. Schüttelt man die aus dem Extracte hergestellte wässerige Lösung des Hemlockgerbstoffes mit Brom, so färbt sie sich vorübergehend dunkel und hernach fällt ein gelber Stoff in reichlicher Menge heraus. Derselbe wird abfiltrirt, mit Schwefligsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Zur weiteren Reinigung muss der Körper aus Alkohol umkrystallisirt werden, wobei weisse Flocken ungelöst bleiben. Dieselbe Verbindung, aber sofort rein, wird gewonnen, wenn der wässerigen Lösung des mit Essigäther ausgeschüttelten und von demselben getrennten Hemlockgerbstoffes Brom zugesetzt und im Uebrigen wie angegeben verfahren wird. Aus der Analyse berechnet sich die Formel $C_{20}H_{14}Br_4O_{10}$, somit für die Muttersubstanz $C_{20}H_{18}O_{10}$, so dass also der Hemlockgerbstoff der Eichenrindegerbsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$ homolog wäre.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1041, 1123, 1475 und 1503.



Die Tetrabrom-Hemlockgerbsäure gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid die Pentacetylverbindung, in Chloroform suspendirt mit Brom: $C_{20}H_{10}Br_6O_{10}$. — Um die Bromverbindungen der Rindengerbsäuren zu erhalten, müssen die Loheauszüge möglichst in der Kälte bereitet sein und nach dem Filtriren einige Tage stehen, bis sich kein feines Pulver mehr daraus abscheidet. Man versetzt die Brühen unter stetem Umschütteln nach und nach mit Brom, bis dieses gerade im Ueberschusse ist. Die Brühen färben sich vorübergehend missfarbig, dunkel, hellen plötzlich wieder auf und scheiden gelbe flockig-pulverige Niederschläge ab, welche abfiltrirt, gut mit Wasser, dem anfangs Schwefligsäure zugesetzt ist, ausgewaschen und hernach bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Während den Bromderivaten der Eichen- und Fichtengerbsäure ein mehr bräunliches Gelb zukommt, können die Bromderivate der Hemlock-, Quebracho- und Manglerindegerbsäure, der Blättergerbsäure röthlich gelb genannt werden im Gegensatze zu den Bromderivaten der Chestnutoak-, Mimosa- und Terrajaponicagerbsäure, welche ganz licht gelb sind. Die Bibrom-Eichenrindegerbsäure, die Bromhemlock-, Bromquebracho- und Bromblättergerbsäure spalten bei gewöhnlicher Temperatur keine oder doch nur spurenweise Bromwasserstoffsäure ab; die anderen Bromgerbsäuren verlieren, wenn sie trocken sind, Bromwasserstoffsäure, anfangs ziemlich rasch, später langsam. Die Niederschläge haben folgenden Bromgehalt:

Eichenrinde . . .	28,4 Proc.	Mimosa	49,36 Proc.
Hemlockrinde . .	43,6 Proc.	Chestnutoak . .	50,48
Quebrachoholz . .	44,5	Terrajaponica . .	53,2
Manglerinde . . .	42,15	Fichtenrinde . .	52,8

Dieselben lösen sich in Alkohol und in Eisessig, nicht in Aether, zerfliessen aber mit demselben. Durch concentrirte Salzsäure werden dieselben bei 180 bis 190° in schwarze, kohlenähnliche Stoffe umgewandelt, welche indessen nur vollständige, durch innere Condensation erzeugte Anhydride sind. Die Bromgerbsäuren verlieren das Brom als Bromwasserstoff, ausserdem Wasser, Kohlensäure und ein mit grüner Flamme brennendes Gas. — Die sämmtlichen Bromderivate reagiren in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin derart, dass Stickstoff haltige Substanzen entstehen, welche beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspalten. Essigsäureanhydrid führt die Bromderivate der genannten Gerbsäuren in Acetverbindungen über. Die Reaction vollzieht sich bei den an Brom reicheren Verbindungen ausserordentlich heftig und nicht ohne dass Bromwasserstoff abgespalten wird. So verlieren Bromwasserstoff die Bromderivate der Mimosa-, Chestnutoak-, Terrajaponica-, Fichten- und Manglegerbsäure. Die Acetverbindungen sind hellgelb gefärbt und lichter als die Muttersubstanzen. Concentrirte kalte Salzsäure addirt sich nicht. Phosphorpentachlorid erwärmt sich beim Umrühren damit; es entweicht Salzsäure; bei nachheriger Behandlung bleiben aber Stoffe zurück, welche den angewendeten sehr ähnlich sehen.

Die klare Hemlockgerbsäurelösung wurde mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und dann längere Zeit im Trockenschranke erhitzt. Zunächst scheidet sich eine zusammengebackene, braunrothe Masse aus, später ein rothes Pulver. An den oberen Stellen der Glaswände, welche trocken werden, bildet sich ein schwarzer Ring, welcher entfernt werden muss. Hernach wird die ausgeschiedene Masse abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen, zerrieben, nochmals mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, endlich wiederholt mit Aether, dann mit heissem Alkohol ausgezogen, so lange sich dieser durch Aufnahme von Anhydroverbindungen stark färbt, schliesslich getrocknet. So gereinigt bildet das Hemlockroth, das Hauptprodukt der Reaction, ein rothes Pulver, welches sich in den vorhin angegebenen Flüssigkeiten nicht löst, von verdünnter, kalter Natronlauge und auch von warmer Sodalösung aufgenommen wird. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Bromfichtengerbsäure, $C_{21}H_{14}Br_6O_{10}$, zersetzt sich sehr leicht unter Entweichen von Bromwasserstoff. Sie löst sich leicht in verdünnten Alkalien, in Alkohol, Essigäther und Eisessig, aber nur wenig in heisser Essigsäure, indessen unter beträchtlicher Erhitzung, Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Bildung eines Acetderivates in Essigsäureanhydrid; sie reagirt in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamine und liefert ein Stickstoff haltiges Derivat, welches beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Hydroxylamin abspaltet. Concentrirte Salzsäure wandelt die Hexabromfichtengerbsäure bei 180 bis 190° in einen schwarzen, bromfreien, bromirbaren Stoff um; dieselbe verliert hierbei Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure, Wasser und Methyl, Brom wirkt in Chloroform nur langsam auf die Substanz ein; es entsteht ein in Aether löslicher Körper. Das Acetylderivat ist ein gelbes Pulver, welches sich in verdünnter Natronlauge erst allmählich, leicht in kaltem Aceton und Essigäther, schwierig in heissem Alkohol löst; es besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_5Ac_5Br_5O_{10}$. — Durch Kochen des Fichtenrindeauszuges mit Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen Anhydride der Fichtenrindegerbsäure, welche im Wasser unlöslich sind. Man reinigt dieselben durch Behandeln mit Aether und Alkohol; letzterer entzieht eine nicht sehr erhebliche Menge eines ebenfalls anhydridischen Abkömmlinges der Fichtengerbsäure. Die dem Eichenroth entsprechenden Körper sind in Alkohol unlöslich; aber es zeigte sich, dass die mittels Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschiedenen Stoffe verschieden sind; erstere enthält 28 Proc. Acetyl, letztere 23,7 Proc., entsprechend $C_{21}H_{13}Ac_3O_8$. Wird das mit Salzsäure erhaltene Fichtenroth in Chloroform mit Brom behandelt, so erhält man Pentabromfichtenroth. — Die Gerbsäure, welche Wasser der sogen. Terra japonica entzieht, entspricht in ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung der Fichtenrindengerbsäure; ein Unterschied zeigt sich nur in der Farbe einiger Verbindungen. So ist die Bromterrajaponicagerbsäure ein ganz hellgelb gefärbter Stoff. Die klare, wässerige Lösung der Terrajaponicagerbsäure liefert bei der Behandlung mit Säuren in der Wärme wesentlich

in Alkohol unlösliches Roth; doch unterscheidet sich dieses in Farbe und Zusammensetzung je nach Natur und Concentration der angewendeten Säure und der Temperatur, welche bei der Bereitung eingehalten wurde. Salzsäure liefert damit bei 80°, in mässiger Concentration angewendet, einen braungelben Stoff, welcher 4 Acetylgruppen aufnimmt: $C_{21}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$. Concentrirte Salzsäure dagegen erzeugt bei 100° einen braunen Stoff, welcher nur 3 Acetylgruppen aufnimmt: $C_{21}H_{14}(C_2H_3O)_3O_8$. Diese Terrajaponicaroth sind aber nicht ganz rein; bromirt man die Stoffe bei 20° Temperatur in Chloroform, so erhält man stets drei Substanzen, von welchen zwei in Chloroform unlöslich sind, während sich die dritte darin löst. Diese letztere Substanz entsteht in nur geringer Menge: sie löst sich in Aether, Alkohol und Eisessig, krystallisirt in Nadeln, welche sich nicht in Wasser und auch nicht in Soda lösen, von letzteren aber in eine lebhaft blaugrüne Substanz umgewandelt werden. Man kann diese Verbindung nicht aus den in Chloroform unlöslichen Bromderivaten des „Roth" durch weitere Behandlung mit Brom gewinnen. Die bromirten „Roth" werden von Alkohol zerlegt in einen leicht löslichen, bromreichen, auch in Natronlauge und Soda leicht löslichen, aber leicht Bromwasserstoffsäure verlierenden und dann nur noch fünf Bromatome enthaltenden Körper und in Pentabromterrajaponicaroth, welches sich zwar leicht in verdünnter Natronlauge, aber nur spärlich in kalter Soda löst. In heisser Soda löst es sich dagegen auf. Die Eichenrindegerbsäure erscheint nach Böttinger jetzt als der Methyläther des Condensationsproduktes des Acetessigaldehydes mit Tannin. Die beschriebenen Stoffe enthalten die Homologen des Acetessigaldehydes. Das Methyl ist an eine Carboxylgruppe gebunden (vgl. J. 1883. 489).

Nach weiteren Mittheilungen Böttinger's besitzt die Digallussäure die Formel $C_{14}H_{10}O_9 \cdot 2H_2O$. Trotz der grossen Aehnlichkeit der Digallussäure mit dem Tannin kann dieselbe vorläufig nicht als identisch mit letzterem angesehen werden, da sie beim Kochen mit verdünnter Salzsäure keine Gallussäure zurückbildet. Verfasser hält die Digallussäure für eine mit dem Tannin isomere Substanz. Krystallwasser haltige Gallussäure löst sich in überschüssigem kaltem Essigsäureanhydrid nicht auf. Beim Erwärmen des Gemisches im Trockenraume des Wasserbades erfolgt allmählich Lösung. Nach 2stündigem Digeriren ist die Gallussäure verschwunden, nach 6stündigem Erwärmen ist deren Acetylverbindung in reichlicher Menge erzeugt. Die Acetylverbindung scheidet sich beim Eintragen der Lösung in viel Wasser in langen, farblosen, prismatischen Krystallen ab, welche langsam erhitzt bei 165 bis 166° schmelzen. Die Krystalle lösen sich kaum in Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Essigäther und farblos in verdünnter, kalter, wässeriger Soda, natürlich auch in Natronlauge, aber zur gelbbraunen Flüssigkeit. Bei 120° entwässerte Gallussäure gibt ausserdem eine bei 151° schmelzende Acetylverbindung, welche dem Pentacetyltannin ähnlich ist. Das krystallisirte Tannin, welches von kalter

gelber Salpetersäure viel langsamer angegriffen wird als die Gallussäure, löst sich schon in kaltem Essigsäureanhydrid völlig und wird beim Erwärmen dieser Lösung im Wasserbade in Pentacetyltannin übergeführt. Dasselbe schmilzt bei 137°, löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Essigäther, aber nur ganz allmählich in kalter verdünnter Sodalösung. — Aus den wässerigen Auszügen von Dividivi, Algarrobilla und Vallonea setzt sich viel Ellagsäure ab, kenntlich an der rothen Reaction mit gelber Salpetersäure. Werden die wässerigen Auszüge der Algarrobilla, Dividivi und Knoppern mit concentrirter Salzsäure versetzt, so entstehen besonders in den beiden ersten Brühen dicke, gelbe, flockige Fällungen, welche beim Erwärmen teigig werden. Vallonea-Auszug scheidet erst nach halbstündigem Erwärmen mit Salzsäure im Wasserbade Flocken aus, welche sich rasch vermehren. Schüttelt man die Flüssigkeiten, ohne Berücksichtigung des darin befindlichen Niederschlages, mit Essigäther aus, verdunstet diesen, acetylirt den gelben Rückstand, so lässt sich durch geeignete Behandlung des Acetylderivates leicht etwas farbloses krystallisirtes Pentacetyltannin gewinnen. Am reichlichsten erhält man es aus Sumachauszug. Die filtrirten wässerigen klaren Auszüge der genannten Materialien werden nach gutem Absitzen im Wasserbade verdampft. Dividivi und Algarrobilla-Auszug schäumt stark beim Verdampfen. Sobald der Schaleninhalt die Beschaffenheit angenommen hat, dass derselbe beim Erkalten erstarrt und zerrieben werden kann, nimmt man die Schalen vom Wasserbade. Die gepulverten Rückstände des Auszuges von Dividivi sind braungelb, von Algarrobilla gelb, von Vallonea gelblich grau, von Knoppern braun; sie geben beim Behandeln mit gelber Salpetersäure röthliche Flüssigkeiten, die Reaction ist aber nicht sehr deutlich. — Die Rückstände lösen sich in überschüssigem, kaltem Essigsäureanhydrid nicht. Wird im Trockenschranke des Wasserbades erwärmt, so erfolgt allmählich Lösung und Acetylirung. Nur Knoppern lassen einen geringen Rückstand, welcher von der Lösung abfiltrirt und mit Essigsäureanhydrid abgewaschen wird. Die Lösungen werden nach 8stündigem Erhitzen in Wasser eingetragen, die abgeschiedenen, allerdings dunklen Acetylverbindungen mit Wasser gehörig ausgewaschen und getrocknet. Kalter Alkohol löst nur wenig, ein Gemisch von 3 Th. Alkohol und 1 Th. Essigäther löst mehr, Essigäther allein löst die grösste Menge. Letztere Lösung abgedampft, gibt bei Vallonea ein weisses Pulver mit 44,1 Proc. Acetylgehalt, bei den 3 anderen Gerbmitteln ein gelbes Pulver mit 43,2 bis 43,9 Proc. Acetyl. Diese Pulver sowie auch der in Essigäther unlösliche Rückstand lösen sich nicht in verdünnter kalter Sodalösung, leicht in verdünnter Natronlauge. In gelber Salpetersäure lösen sie sich ruhig auf. Die in Essigsäure unlöslichen Rückstände von Dividivi und Algarrobilla sind weiss und lösen sich in verdünnter Natronlauge mit violettrother Färbung. Böttinger hält den in Essigäther löslichen Theil, also die Hauptmenge, wesentlich für eine und dieselbe Substanz, welche sowohl der Acetgallussäure als auch dem Acettannin nahe steht aber nicht identisch mit denselben ist.

Der gefundene Acetylgehalt entspricht dem der Acetylgallussäure, die Eigenschaften fast dem Acettannin.

C. Etti[1]) ist anderer Ansicht. Denn während Tannin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter gewöhnlichem Luftdrucke, wie schon längst bekannt, Wasser aufnimmt und die theoretisch berechnete Menge Gallussäure liefert, gibt die Eichenrindegerbsäure mit demselben Reagens, unter denselben Verhältnissen behandelt, Wasser ab, liefert ein Anhydrid und keine Spur Gallussäure. Dagegen erhält man, wenn Eichenrindegerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Rohre unter Druck längere Zeit bei 130 bis 140° erhitzt wird, eine kleine Menge von Gallussäure, etwa 1,5 Proc., neben grossen Mengen von amorphen, braunrothen Anhydriden. Während Tannin, bis zu 200° getrocknet, weder Wasser verliert, noch überhaupt im geringsten verändert wird, verliert die anhydridfreie Eichenrindegerbsäure, welche Bleiacetat rein gelb fällt, bei 130 bis 140° eine constante Menge Wasser. Es entsteht das erste Anhydrid, das durch Bleiacetat rothbraun gefällt wird. — Während Tannin Acetylprodukte bildet, welche das Tannin in nichtverändertem Zustande gebunden enthalten, wird von der sehr leicht Wasser abgebenden Eichenrindegerbsäure beim Kochen mit dem begierig wasserentziehenden Essigsäureanhydrid zuerst Wasser abgespalten; es bilden sich verschiedene Anhydride, welche im weiteren Verlaufe acetylirt werden, wodurch ein durch Bleiacetat braunroth fällbares Gemenge ungleich zusammengesetzter, amorpher Acetylverbindungen entsteht, aus dem, einheitliche Verbindungen zu gewinnen, nicht möglich ist. Daraus schliesst Etti, dass Acetylverbindungen, in denen die Eichenrindegerbsäure noch als solche, d. h. nicht verändert, an C_2H_3O gebunden enthalten ist, gar nicht darzustellen sind, sowie, dass die Acetylirung in diesem Falle zur sicheren Bestimmung der Anzahl der vorhandenen Phenolhydroxyle in den Anhydriden nicht verwendet werden kann. Während nach dem Kochen des Tannins mit wässrigem Ammoniak in einer Wasserstoffatmosphäre, um die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft abzuhalten, und nach dem Erkalten Gallamid, $C_6H_2(OH)_3CONH_2$, und übersaures gallussaures Ammoniak in nahezu theoretisch berechneter Menge und in sehr schönen Krystallen ausgebildet sich vorfinden, entsteht aus der Eichenrindegerbsäure unter denselben Bedingungen nach dem Uebersättigen mit einer Säure ein missfarbiger, braunrother, amorpher Niederschlag. Tannin und Eichenrindegerbsäure sind somit durchaus verschieden. Für Tannin nimmt Etti folgende Formel an: $C_6H_2(OH)_3C_6H_2.CO.O(OH)_2COOH$ (vgl. J. 1883. 487).

O. Nasse[2]) hat gefunden, dass wässerige oder alkoholische Lösungen von Tannin, in Gegenwart von neutralen oder sauren, das Tannin übrigens weder fällenden noch färbenden Salzen durch Jodlösung schön purpurroth gefärbt werden. Die Färbung ist keine bleibende und

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1820.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1166.

geht um so schneller vorüber, je wärmer die Flüssigkeit ist. An Stelle des Roth tritt dann ein schmutziges Braun. Die gleiche Färbung wie das Tannin und unter den gleichen Bedingungen wie dieses zeigen Gallussäure und Pyrogallol, nicht aber irgend eines der anderen bekannteren dreifach-hydroxylirten Benzolderivate (näher geprüft sind Phloroglucin, Querciglucin und Ellagengerbsäure) und ebenso nicht die zweifach- oder einfach-hydroxylirten Benzolderivate. Mit dieser für eine Gruppe der dreifach-hydroxylirten Benzolabkömmlinge geltenden Jodpyrogalloreaction lässt sich leicht in Pflanzen oder Pflanzentheilen das Fehlen oder das Vorkommen von Gallussäure oder Digallussäure neben anderen in der Eisenreaction mit diesen Verbindungen nahe übereinstimmenden Stoffen feststellen, das Fehlen mit völliger Sicherheit freilich nur, wenn gar keine Färbung eintritt, und ebenso das Vorkommen nur, wenn das Purpurroth rein ist und nicht durch eine bereits in dem Pflanzenauszuge vorhandene oder eine erst durch das Reagens bedingte Farbe verdeckt wird. Von Wichtigkeit ist besonders der zuletzt erwähnte Umstand, weil Färbungen meist unbestimmter Art, alle übrigens auch vorübergehend, beim Zufügen von Jodlösung zu wässerigen Auszügen von Pflanzen nicht selten vorkommen, so u. a. bei den Wurzeln verschiedener Rosaceen, bei den Myrobalanen u. dgl. Eine schöne, reine blaue Färbung, welche übrigens keinen Verdacht auf die Anwesenheit einer Pyrogallol-Verbindung aufkommen liess, kam zur Beobachtung bei der Prüfung von Eicheln. Hier ist wahrscheinlich Quercetin die Ursache der Färbung.

Perret[1]) kocht zur Bestimmung des Gerbsäuregehaltes die Probe 2mal je 15 Minuten lang mit Wasser aus, dampft die Auszüge auf 100 Kubikcentim. ein, filtrirt heiss, bringt auf 70° und setzt unter Umrühren eine Lösung von 1 Th. trockenem Eiweiss in 4 Th. Wasser hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Dann erhitzt er zum Sieden und lässt eine 20procentige Lösung von Aluminiumsulfalt zufliessen, bis sich der Niederschlag leicht absetzt. Nach dem Erkalten wird derselbe auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und auf einer Gypsplatte im Trockenschranke getrocknet. Zieht man von dem Gewichte desselben das des Eiweiss, des Filters und des Aluminiumsulfates ab, so ergibt der Rest die Menge des vorhandenen Gerbstoffes.

Nach A. Guyard[2]) wirkt reine Luft auf Tannin in verdünnter wässeriger Lösung nicht ein, die Umwandlung desselben in Gallussäure wird vielmehr durch atmosphärischen Staub bezieh. Fermente anscheinend ohne Mitwirkung von Sauerstoff bewirkt. In alkalischer Lösung wird Tannin aber auch durch reine Luft angegriffen. Gallussäure und Tannin lassen sich durch mit Essigsäure versetztes Bleiacetat trennen, da hierin Bleigallat, nicht aber Bleitannat löslich ist. Man kann dieselben aus

1) Bullet. de la Soc. chim. 41 S. 22.
2) Bullet. de la Soc. chim. 41 S. 336.

den Bleiverbindungen mit Schwefelsäure abscheiden, oder in Kaliumpermanganat titriren.

Nach F. Musset[1]) kommen in der Eichenrinde zwei Gerbsäuren vor, welche beide durch Leim gefällt und durch übermangansaures Kalium oxydirt werden, so dass die Bestimmung bei einem Gemenge beider wegen ihres sehr verschiedenen Wirkungswerthes gegen übermangansaures Kalium ungenau werden muss. Man sollte daher den Eichenrindenauszug wiederholt mit Essigäther ausschütteln, bis der klare Aether beim Schütteln mit essigsaures Eisenoxyd haltendem Wasser nicht mehr blau wird; der Essigäther enthält dann die Eichengerbsäure, während die Eichenrothgerbsäure, nach Musset die Muttersubstanz des Eichenroth, in der wässerigen Lösung bleibt. Da dieses Verfahren lästig ist, so empfiehlt Musset die Titrirung mit Jod. — Von reinstem, bei 100° getrocknetem Tannin werden 0,07 bis 0,1 Grm. in ein 50 bis 60 Kubikcentim. fassendes Glas gebracht, welches etwa 20 Kubikcentim. warmes luftfreies Wasser enthält, nach dem Auflösen mit 20 Kubikcentim. 0,1-Jodlösung versetzt, gemischt und das Glas mit luftfreiem Wasser vollgefüllt und luftdicht verschlossen. Nachdem die Flasche über Nacht unberührt gestanden hat, wird ihr Inhalt in ein Becherglas entleert, mit Wasser nachgespült und das freie Jod mit unterschwefligsaurem Natrium in der Weise zurücktitrirt, dass man Stärkekleister, darauf unterschwefligsaures Natrium bis zur Entfärbung, dann noch bis zum nächsten halben oder ganzen Kubikcentimeter und nun ohne Säumen wieder Jodlösung bis zur Blaufärbung zufügt. Die hierzu verbrauchte Jodlösung wird vom verbrauchten unterschwefligsauren Natrium und der Rest des letzteren von 20 Kubikcentim. Jodlösung abgezogen. Die übrige Jodlösung entspricht der abgewogenen Menge Tannin. Die Ueberschreitung der Endreaction geschieht hier der Gleichmässigkeit halber, da sie bei der Eichenrinde nicht wohl umgangen werden kann.

Zur Werthbestimmung der Eichenrinde wird eine Durchschnittsprobe von 15 Grm. bei 100° getrocknet und hiervon werden 10 Grm. abgewogen, in einem Literkolben mit luftfreiem Wasser übergossen, bis dasselbe an den Kolbenhals reicht, der Kolben mit einem Stopfen lose verschlossen und ins Wasserbad gebracht. Nachdem der Kolbeninhalt die Temperatur des Bades angenommen hat und die Luft aus der Rinde entwichen ist, wird der Stopfen fest aufgesetzt und das Ganze mehrere Stunden digerirt. Man lässt dann auf die Normaltemperatur erkalten, füllt bis zur Marke, schüttelt und filtrirt durch ein voll zu haltendes Filter. Es werden nun in zwei 150-Kubikcentimeter-Gläsern (I bezieh. II) je 100 Kubikcentim. Eichenauszug mit 20 Kubikcentim. 0,1-Jodlösung versetzt, worauf man mit Wasser bis zur Marke füllt und die verstopften Gläser ruhig stehen lässt. Ferner verreibt man 4 bis 5 Grm. Zinkoxyd mit dem Eichenauszuge, bringt das Gemenge in eine 300 Kubikcentim. fassende Flasche, füllt mit Eichenauszug bis zur

1) Pharm. Centralh. 1884 S. 179 und 458.

Marke und lässt unter häufigem Schütteln 24 Stunden stehen. Man braucht zwar von dem Filtrate nur 100 Kubikcentim.; allein da die Flüssigkeit schlecht filtrirt, ist es rathsam, 300 Kubikcentim. anzuwenden. Der Rest des Eichenauszuges wird in Gläser zu 150 Kubikcentim. gefüllt und für den Fall des Misslingens eines Versuches zurückgestellt. Nach 24 Stunden filtrirt man eine kleine Probe vollkommen klar ab und prüft dieselbe mit Leim oder mit essigsaurem Eisenoxyd auf Gerbsäure. Der erstere darf nicht gefällt werden, letzteres nur eine kaum merkliche Farbenänderung hervorbringen. — Ist auf diese Weise die vollständige Abscheidung beider Gerbsäuren erwiesen, so filtrirt man das Ganze durch ein doppeltes Filter. 100 Kubikcentim. des Filtrates bringt man in ein 150 Kubikcentim. fassendes Glas, fügt 20 Kubikcentim. 0,1-Jodlösung zu, füllt mit Wasser und lässt wohlverkorkt über Nacht stehen (III). — Nun wird der Inhalt der Probe I in ein Becherglas entleert, mit Wasser nachgespült, unbekümmert um den Niederschlag mit Kleister versetzt und das freie Jod mit unterschwefligsaurem Natrium zurücktitrirt. Die Entfärbung der Stärke lässt sich hier nicht gut erkennen, weil der Niederschlag Jod mit niedergerissen hat, weshalb man die Endreaction bis zum nächsten halben, oder, wenn dieser zu nahe liegt, bis zum nächsten ganzen Kubikcentimeter überschreitet und den Ueberschuss mit Jodlösung zurücktitrirt. Zieht man die zum Zurücktitriren gebrauchte Jodlösung vom verbrauchten unterschwefligsauren Natrium und den Rest des letzteren von 20 Kubikcentim. Jodlösung ab, so hat man die Jodmenge, welche der Eichenauszug gebunden hat. — In ganz gleicher Weise verfährt man mit dem Inhalte III und erhält so die Jodmenge, welche die Eichenrindenbestandtheile ausschliesslich der beiden Gerbsäuren gebunden haben. Letztere, von dem Gesammtjod abgezogen, ergibt die Jodmenge, welche von den beiden Gerbsäuren gebunden ist. — Der im Glase II entstandene Niederschlag von jodirter Eichenrothgerbsäure wird durch ein kleines Saugfilter unter einer Decke von Petroleumäther abfiltrirt, mit 20 Kubikcentim. luftfreiem, mit Jod gesättigtem Wasser ausgewaschen, im Kohlensäurestrome bei 110° getrocknet und gewogen. Zum Gewichte desselben werden 0,005, welche in Waschwasser gelöst wurden — in der Mutterlauge ist der Niederschlag unlöslich — zugezählt und das Filtergewicht in Abzug gebracht; derselbe enthält 7,8 Proc. Jod. Man rechnet nun die Menge des im Niederschlage enthaltenen Jodes aus, bringt, da die gleiche Menge als Jodwasserstoff gebunden wurde, die doppelte Menge der von beiden Gerbsäuren gebundenen Jodmenge in Abzug und erhält als Rest die Menge des von der Eichengerbsäure allein gebundenen Jodes. Man berechnet diese Jodmenge auf Tannin und sagt, eine Eichenrinde enthält beispielsweise 7,5 Proc. Eichengerbsäure „als Tannin ausgedrückt", bis die Reindarstellung der Eichengerbsäure gelungen ist und die Jodlösung auf dieselbe eingestellt werden kann. Das Gewicht der Eichenrothgerbsäure erfährt man, indem man den Jodgehalt vom Gewichte der jodirten Säure abzieht und die äquivalente Menge Wasserstoff zuzählt. —

Deutsche Rinden enthalten nach Musset 7 bis 8 Proc. Eichengerbsäure und 6 bis 10 Proc. Eichenrothgerbsäure. Da letztere die thierische Haut ebenfalls gerbt, so erscheint die Werthschätzung einer Eichenrinde nach ihrem Gehalte an Eichengerbsäure allein, wie dies seither geschah, nicht mehr für ausreichend, sondern es ist auch die Bestimmung der Eichenrothgerbsäure als nothwendig zu empfehlen, um so mehr, als sich beide Gerbsäuren dem Praktiker wahrscheinlich als verschiedenwerthig erweisen werden. Die sogenannte schwerlösliche Gerbsäure, welche Neubauer u. a. für eine Modifikation der Gerbsäure hielten, ist nur ein Antheil Rothgerbsäure, welche von der Faser hartnäckiger zurückgehalten wird. Aus dem ungleichen Verhältnisse, in welchem beide Gerbsäuren in verschiedenen Rinden vorkommen, erklärt sich die verschiedene Zusammensetzung der Kupferniederschläge und ihr schwankender Gehalt an Kupferoxyd.

Neuerdings kommt Tannin (Acid. tannic. leviss.) im Handel vor, welches sich von der Galläpfelgerbsäure durch ihr viel höheres Aequivalent und folglich durch die viel geringere Menge Jod, welche sie bindet, unterscheidet. Während 0,2 ganz reines Galläpfeltannin 19,4 Kubikcentim. (Handelstannin etwas weniger) $^1/_{10}$ Jodlösung entfärben, verbraucht die gleiche Menge der untergeschobenen Gerbsäure je nach ihrer Reinheit nur etwa 4,8 Kubikcentim. In ihrem sonstigen Verhalten gegen Reagentien machen sich keine Unterschiede bemerkbar. Daher ist es nothwendig zur Bestimmung der Gerbsäuren mittels Jod, das Aequivalent desselben zu kennen, und es ergibt sich, dass sich das Jod zur Bestimmung mancher Gerbsäuren überhaupt nicht eignet, weil der Verbrauch zu gering ist. Für diese Gerbsäuren wird schliesslich die Hammer'sche Methode, unter Ersatz der Hornschläuche durch Zinkoxyd, die direktesten Resultate geben. Dagegen lässt sich das Jod als ausgezeichnetes Reagens auf die in Rede stehende Gerbsäure, auf Tannin und vielleicht noch auf andere Gerbsäuren gebrauchen. Die Gerbsäurelösung wird mit etwas Jodlösung und nach einigen Augenblicken mit Alkali versetzt, worauf sich die Flüssigkeit intensiv rosenroth färbt. Bringt man eine Spur Tannin oder der oben erwähnten Gerbsäure mit einem Tropfen Jodlösung zusammen, so tritt die Rothfärbung schon auf Zusatz von kalkhaltigem Brunnenwasser ein. Diese Reaction ist weit empfindlicher, als die mit Eisen, nur müssen sehr verdünnte Lösungen luftfrei sein, weil sonst die Farbe in alkalischer Lösung sofort wieder verschwindet.

Nach H. R. Procter[1]) hat nur die Löwenthal'sche Tanninbestimmung durch Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Indigo bis jetzt praktische Anwendung gefunden. Da auch Gerbsäure und andere Substanzen durch Chamäleon oxydirt werden, müssen dieselben bekanntlich nach Entfernung des Tannins in einer zweiten Titration bestimmt werden. Zur Ausfällung des Tannins benutzt Löwenthal

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 82.

Gelatine und Salz. Diese Methode erfordert lange Zeit und die Fällung ist gewöhnlich unvollständig. Verfasser verbessert dieses Verfahren dahin, dass er nach der Fällung Kaolin zusetzt, wodurch eine sofortige Filtration ermöglicht wird. Procter findet, dass die Titration nicht so langsam ausgeführt werden muss, wie es meist vorgeschrieben wird. Da die quantitative Einwirkung von Tannin auf Permanganat nicht bekannt ist, sollen die Resultate immer als die dem Chamäleon entsprechende Menge Oxalsäure ausgedrückt werden.

Nach C. Liebermann[1]) stellt man Quercitrin am besten aus frischer Quercitronrinde her, da in der gealterten das Glykosid bereits theilweise zersetzt ist. Von dem im Handel vorkommenden Quercitrin war nur das von Kahlbaum bezogene rein. Die übrigen enthielten namentlich Quercetin, welches durch Selbstzersetzung des Quercitrins entsteht, wenn letzteres vor dem Aufbewahren nicht ganz sorgfältig auf Porzellan und in mässiger Wärme ausgetrocknet worden war; aber selbst ganz trockenes Quercitrin scheint sich mit der Zeit zu zersetzen. Derartige Quercitrine sind meist sehr schwer zu reinigen, weil das Quercitrin sich dann nur noch schwer in siedendem Wasser, woraus es zur Reinigung umkrystallisirt werden muss, löst. Die Lösung ist trübe, kaum filtrirbar und setzt nur wenig Quercitrin ab, wogegen reines Quercitrin sich in genügenden Mengen siedenden Wassers schnell und klar löst, leicht und klar filtrirt und ein Filtrat gibt, welches beim Erkalten durch massenhafte Ausscheidung hübscher, glitzernder, hellgelblich gefärbter Blättchen fast erstarrt.

Vergleichende Untersuchungen über die Gerbstoffe der Nymphaea alba und odora, Nuphar luteum und advena, Caesalpinia coriaria, Terminalia Chebula und Punicum Granatum wurden von A. Fridolin[2]) ausgeführt.

J. A. Ambler und J. Ch. Marshall in Sowerby Bridge, England (D. R. P. Nr. 29 156) wollen zur Gewinnung von Gerbsäure 20 Kilogrm. Myrobalanen, Sumach, Dividivi, Galläpfel, Eichenrinde o. dergl. mit 10 Kilogrm. Chlornatrium und 270 Liter Wasser mischen und 15 Minuten auf 100° erhitzen. Die abgezogene Flüssigkeit soll namentlich als Beize für Baumwollstoffe dienen.

Cyanverbindungen.

Zur Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmassen werden dieselben nach H. Kunheim in Berlin und H. Zimmermann in Wesseling (D. R. P. Nr. 26 884) in bekannter Weise entschwefelt und durch Auslaugen mit Wasser die löslichen Ammoniaksalze entfernt. In lufttrockenem Zustande werden sie dann mit trockenem, pulverförmigem Aetzkalk innig gemischt, wobei

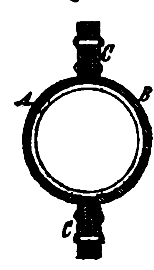
1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1680.
2) Pharm. Zeitschrift f. Russland 1884 S. 393 bis 591.

schon die für die Aufschliessung der unlöslichen Ferrocyanverbindungen äquivalente Menge Aetzkalk genügt. Die trockene Mischung wird nun entweder in einem geschlossenen Apparate unter fortwährendem Umrühren behufs theilweisen Austreibens des nicht löslichen Ammoniaks auf 40 bis 100° erwärmt, wobei das entweichende Ammoniak in bekannter Weise condensirt wird, und hierauf die Masse einer methodischen Auslaugung mit Wasser unterworfen, wodurch direkt Ferrocyancalciumlaugen erhalten werden, oder man wendet zuerst eine methodische Auslaugung mittels Wasser an und erhält auf diese Weise eine ammoniakalische Ferrocyancalciumlauge mit naturgemäss stark alkalischer Reaction. Diese Lauge wird sorgfältig neutralisirt und dann bis zum Aufkochen erwärmt, wobei eine schwer lösliche Ferrocyanverbindung herausfällt, welche wesentlich Ferrocyancalciumammonium, $Ca(NH_4)_2FeCy_6$, ist. Durch Behandlung mit Aetzkalk in geschlossenen Gefässen wird das Ferrocyancalciumammonium zersetzt, das entweichende Ammoniak gewonnen und eine reine Ferrocyancaliumlauge erhalten. Das Neutralisiren und Ausfällen durch Erwärmen bis zum Aufkochen kann übrigens auch bei dem zuerst beschriebenen Verlaufe des Verfahrens angewendet werden, obschon es hier in den meisten Fällen fortfallen wird. Die Ferrocyancalciumlaugen können auf bekannte Weise durch Niederschlagung mit Eisenoxydulsalzen und nachheriger Oxydation auf Berliner Blau verarbeitet werden. Soll aus den Laugen aber Blutlaugensalz gewonnen werden, so stellt man aus denselben zunächst Ferrocyancalciumkalium her, indem man die Ferrocyancalciumlauge eindampft und mit so viel Chlorkalium versetzt, als zur Bildung von Ferrocyancalciumkalium, $CaKa_2FeCy_6$, nöthig ist. Das genannte Doppelcyanür scheidet sich alsdann sowohl in der Kälte, als auch beim Erwärmen aus, wird abfiltrirt und von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit. Durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat wird dann das Doppelcyanür in Blutlaugensalz übergeführt. — Auf diese Weise erzielt man, dass zur Bildung des Blutlaugensalzes nur die Hälfte Kaliumcarbonat nöthig ist, während die andere Hälfte durch das viel billigere Chlorkalium ersetzt ist. Statt des Kaliumcarbonates könnte man natürlich auch Natriumcarbonat zur Zersetzung des Ferrocyancalciumkaliums verwenden, wodurch man ein Gemenge von Kalium- und Natriumeisencyanür erhält. — Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich nicht nur die ausgenutzten Reinigungsmassen der Gasfabriken, sondern auch andere Ferrocyan haltige Massen behandeln.

Zur möglichst vollständigen Verwerthung der Ferrocyanverbindungen in Gasreinigungsmassen auf Rhodansalze werden nach S. Marasse in Berlin (D.R.P.Nr. 28137) diese Massen nach dem Auslaugen der löslichen Ammoniaksalze mit Kalk und Wasser in einem geschlossenen Gefässe über 100° erhitzt. Dabei bilden sich zunächst Ferrocyancalcium und Schwefelcalcium; letzteres wirkt dann auf ersteres ein und es entstehen dadurch Rhodancalcium und Schwefeleisen. Die Umsetzung geht vollständig vor sich und wird der von dem

überschüssigen Kalke etwa aufgenommene Schwefel durch Zusatz von Eisenvitriol abgeschieden. Die auf diese Weise dargestellte Lösung von Rhodancalcium wird auf bekannte Art gereinigt bezieh. in andere Rhodansalze übergeführt. — An Stelle von Kalk können auch andere Basen, z. B. Kali, Natron u. dergl., genommen werden. Das Neue und Wesentliche dieses Verfahrens besteht somit darin, dass in geschlossenem Gefässe mit erhöhter Temperatur gearbeitet wird.

Fig. 144.



Zur Gewinnung von Cyaniden der Alkalien und Erdalkalien mittels Stickstoff will V. Adler in Wien (D. R. P. Nr. 24 334) wagrechte Eisenrohre verwenden, welche, wie aus Fig. 144 zu ersehen, durch zwei halbe Cylinder *A* und *B* aus starkem Kesselblech gebildet werden, deren Flanschen *C* vernietet sind. In diese Rohre wird eine Bekleidung aus feuerfestem Material geschoben, um sie gegen die starke Hitze zu schützen. Durch diese Rohre *a* (Fig. 145 und 146) streichen nun die vom Roste *r* kommenden Feuergase in der Richtung der beige-

Fig. 145. Fig. 146.

setzten Pfeile, bewirken dadurch die Erhitzung des sie allseitig umgebenden, in Cyanide bezieh. Cyanüre überzuführenden Materials und

entweichen endlich durch die Abzugsöffnung *O*. Der Stickstoff geht zuerst durch eine Anzahl von mit Kohle oder Ziegelsteinen u. dergl. gefüllten Behältern *R*, wird hier vorgewärmt, tritt dann in eine im Ofenschachte angebrachte Leitung *d* und durch die 4 Oeffnungen *e* in den Raum *f*, wo er direkt mit dem glühenden, in Cyanide bezieh. Cyanüre überzuführenden Materiale in Berührung kommt. Er steigt dann im Schachte *F* empor und die aus demselben entweichenden Gase, der Hauptsache nach aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehend, werden durch das Rohr *g* abgeleitet und der Verbrennung zugeführt. Den unterhalb des Raumes *f* befindlichen Theil des Schachtes verwendet Adler zur Abkühlung der gebildeten Cyanide, indem er die bei *h* eintretende kalte Luft in der gleichen Art, wie früher die Heizgase, durch ein System von Eisenrohren *j* leitet; diese Rohre sind ebenfalls abwechselnd unter einem rechten Winkel gegen einander oder parallel zu einander gestellt, in Folge dessen die seitlichen Luftkanäle *K* vorgesehen sind. Am unteren Theile ist der Schacht durch einen Schieber *s* abgeschlossen, nach dessen Oeffnung bei gleichzeitiger Drehung der Flügelwelle *L* eine bestimmte Menge des fertigen Materials in den darunter befindlichen, dicht zu schliessenden Wagen *W* entleert wird. Eine gleiche Menge frischen Materials gelangt durch den Trichter *m*, welcher zugleich den Schacht oben abschliesst, in den letzteren behufs weiterer Verarbeitung, so dass der Process ununterbrochen fortgeführt werden kann (vgl. J. 1881. 402).

Zur Gewinnung von Ferrocyanverbindungen werden nach G. de Vigne in London (D. R. P. Nr. 27 297) Cyan- und Cyanwasserstoffhaltige Gase durch ein Gemisch von Eisenfeilspänen und Natriumcarbonat geleitet; am besten eignen sich dazu die bei der Bearbeitung von grauem Gusseisen erhaltenen Späne, welche stark mit Kohle, Schwefel, Phosphor und Selen verunreinigt sind. Späne von reineren Eisenarten werden vorher mit 1 bis 5 Proc. Schwefel, Phosphor oder Selen vermischt. An Stelle der Eisenfeile können auch Schwefeleisen, Eisenoxydul oder Eisenoxydulsalze angewandt werden. Die durch Auswaschen mit heissem Wasser aus der erschöpften Mischung erhaltene Lösung gibt beim Verdampfen Krystalle von Natriumeisencyanür.

Nach E. Willm[1]) wird in der Société anonyme de Croix rohes Trimethylamin auf Cyanide und Ferrocyanide verarbeitet. Nach dem verwendeten Verfahren von Ortlieb und Müller wird das rohe Trimethylamin (vgl. J. 1880. 269 u. 420) in kleinen Siederöhren verdampft, die Dämpfe werden durch rothglühende Retorten geleitet, wo sie in Blausäure, Cyanammonium und Kohlenwasserstoffe zerlegt werden. Dieses Gasgemisch geht durch eine Vorlage zu Absorptionsgefässen, deren erste Reihe so verdünnte Schwefelsäure enthält, um ein Auskrystallisiren des durch Zersetzung des Cyanammons gebildeten Ammon-

1) Bullet. de la soc. de chim. 41 S. 449.

sulfates zu verhindern. Die frei gewordene und die ursprünglich in dem Gasgemische frei vorhandene Blausäure gelangt mit den brennbaren Gasen in eine zweite Reihe von Behältern, in denen sie durch eine Lösung von kaustischem Alkali oder durch Kalkmilch gebunden wird und mit Leichtigkeit concentrirte Lösungen der Cyanide bildet, während die brennbaren Gase in einem Gasometer gesammelt und zu Beleuchtungszwecken benutzt werden. Um Ferrocyanverbindungen zu gewinnen, wird dem Alkalibade eine bestimmte Menge von reinem Eisenhydrate beigemischt, welches durch Fällen von Eisenchlorür mit Kalkmilch erhalten wird. Der Niederschlag wird in Filterpressen von der Flüssigkeit getrennt und gewaschen, worauf die aus der Presse genommenen Kuchen vor Luftzutritt geschützt bis zum Verbrauche aufbewahrt bleiben. Das Verfahren wird gelobt.

Alkaloide u. dergl.

Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$ schmilzt nach B. Rizza und A. Butlerow[1]) bei 59° und siedet bei 296°.

Redwood[2]) erschöpft 20 Grm. getrocknete und gepulverte Belladonnawurzeln im Extractionsapparate mit 60 Kubikcentim. einer kochenden Mischung aus gleichen Theilen Chloroform und absolutem Alkohol. Der Auszug wird zweimal nach einander mit je 25 Kubikcentim. destillirtem Wasser geschüttelt, welches das Alkaloidsalz aufnimmt. Die wässrigen, vom Chloroform getrennten Auszüge werden vereinigt, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform möglichst von Farbstoff befreit, nach Trennung vom Chloroform mit Ammoniak alkalisch gemacht und jetzt zweimal nach einander mit je 25 Kubikcentim. Chloroform ausgeschüttelt. Durch Verdunsten dieser Chloroformlösungen erhält man die Alkaloide.

A. W. Gerrard[3]) hat zur Bestimmung des Atropingehaltes 50 Grm. gepulverte Belladonnablätter oder Wurzeln mit Alkohol ausgezogen, filtrirt, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und mit Aether tüchtig ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und schliesslich die essigsaure Alkaloidlösung wieder mit Ammoniak versetzt und mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess beim Verdampfen das unreine Alkaloid als krystallinische blassbraune oder gelbe Masse, in welcher das reine Atropin durch Titriren mit Schwefelsäure, von welcher 100 Kubikcentim. einem Gramme reinen Atropins entsprachen, bestimmt wurde (vgl. J. 1882. 528):

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1159.
2) Pharm. Zeit. 29 S. 230.
3) Pharm. Journ. and Transact. 1884 S. 153.

Alter der Pflanze:		Gehalt der Wurzel:	Gehalt der Blätter:
wildwachsend	2 Jahre	0,260 Proc.	0,431 Proc.
	3	0,381	0,407
	4	0,410	0,510
cultivirt	2	0,207	0,320
	3	0,370	0,457
	4	0,313	0,491

Die Constitution des Belladonins besprechen A. Ladenburg [1]) und G. Merling [2]).

Chelidonin hat nach J. F. Eykman [3]) die Formel $C_{19}H_{19}NO_6$ und schmilzt bei 135°.

C. Liebermann [4]) hat eine Anzahl Chinovinverbindungen hergestellt und untersucht. Fernere Versuche ergaben, dass nur die Cuprearinde β-Chinovin enthält; 3 Kilogrm. dieser Rinde lieferten 5 Grm. reines β-Chinovin. Der Gehalt der verschiedenen Rinden an Chinovin schwankt beträchtlich; so ergaben 12 Kilogrm. Rinden folgende Mengen α-Chinovin:

	Rohchinovin	Reines Chinovin
China succinirubra	50 Grm.	7 Grm.
China officinalis	100	13
China Pitayo	75	16

J. D. Marcinelle [5]) hat aus Holländisch-Indien in Amsterdam eingeführte Chinarinden untersucht, und zwar Wurzelrinden (I) und Rinden, welche sich an Bäumen neu gebildet haben, deren Rinde schon einmal geerntet ist:

	Chinin	Cinchonidin	Chinidin	Cinchonin amorph	Alkaloide
I. Wurzelrinden:					
Succirubra	1	3,5	—	4,8	9,3
Calysaia Schukraft	1,4	0,7	0,6	2,5	5,2
„ Javanica	1,3	1,4	0,3	3,4	6,3
„ Anglica	1,2	1,6	0,2	3,4	6,4
Haskarliana	1,5	0,5	0,3	1,3	6,0
Officinalis	3,9	1,6	1,0	2,7	9,2
Lancifolia	2,0	2,1	—	3,1	7,2
Ledgeriana	4,9	1,0	0,4	1,4	7,7
II. Erneuerte Rinden:					
Cinch. succirubra	2,3	2,0	—	3,5	7,8
„ officinalis	3,9	0,5	0,3	1,3	6,0
„ Ledgeriana	6,9	0,4	0,4	1,0	8,7

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 152.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 381.
3) Rev. trav. chim. 3 S. 190.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 868.
5) Journ. Pharm. d'Anvers 39 S. 416.

Der Gesammtgehalt an Alkaloiden schwankt in

	von	bis
Cinch. succirubra .	9,2	5,1 Proc.
„ calys. Schukraft .	3,2	1,8
„ „ Javanica .	4,4	1,5
„ „ Anglica .	5,8	4,2
„ Haskarliana . .	4,8	2,0
„ officinalis . . .	6,4	3,9
„ Lancifolia . . .	6,1	4,6
„ Ledgeriana . .	7,8	2,7

Homochinin aus China cuprea wurde von O. Hesse[1]) eingehend untersucht; er entscheidet sich jetzt für die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2.2H_2O$. Entgegen den Angaben von B. H. Paul[2]) hält Hesse das Homochinin für eine Modification des Chinins (vgl. J. 1883. 531).

Käufliches Chininsulfat enthält nach J. E. de Vry[3]) 5 bis 18 Proc. Cinchonidinsulfat. Wird eine Lösung von 5 Grm. des käuflichen Sulfats in 200 Grm. siedenden Wassers mit 5 Grm. in sehr wenig heissem Wasser gelösten Seignettesalz versetzt, so scheiden sich aus der Anfangs klaren Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle aus, welche 24 Stunden sorgfältig auf einem Filter gesammelt, mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet werden. Werden verschiedene Chininsulfatproben dieser Behandlung unterworfen, so findet man, dass die Mengen des erhaltenen Tartrats nicht dieselben sind, da sie beeinflusst werden durch das Krystallwasser und durch die Gegenwart des Cinchonidins, dessen Tartrat unter den gegebenen Bedingungen gelöst bleibt.

Nach A. Clermont[4]) soll Chininsulfat weiss und gleichartig krystallisirt sein und im Platintiegel geglüht, nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen, der 25 Milligrm. bei 10 Grm. nicht überschreiten darf. Auf 100° erhitzt, darf es nicht mehr als 12 Proc. Wasser verlieren. In 50 Th. Wasser muss es sich bei der Temperatur von 100° vollständig lösen; die Lösung muss klar sein und geröthetes Lackmuspapier bläuen. In angesäuertem Wasser muss es sich bei + 15° in 80 Th. Alkohol von 85° lösen. Es darf keine fremden Bestandtheile enthalten. Die Zusammensetzung des Chininsulfates soll folgende sein:

Chinin	72,25
Schwefelsäure	9,42
Wasser bei 100° entweichend .	12,00
Wasser bei 100° bleibend .	6,33

W. J. Comstock und W. Königs[5]) erhielten aus Cinchonidin eine Base, welche in chemischer und krystallographischer Beziehung mit dem Cinchen identisch zu sein scheint. Aus dem Chinin entsteht eine dem Cinchen entsprechende Base $C_{20}H_{22}N_2O$, welche die

1) Liebig's Annal. 225 S. 95 und 211.
2) Pharm. Journ. 1884 S. 221.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 454.
4) Répert. de Pharm. 12 S. 14.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1987.

Elemente von einem Mol. Wasser weniger enthält als das Chinin, für welche sie den Namen „Chinen“ vorschlagen.

Von Böhm [1]) wurde aus dem Boletus luridus und den Presskuchen von Baumwollensamen und Buchensamen eine organische Base gewonnen, deren Platinchloriddoppelsalz in der Krystallform mit dem Cholinplatinchlorid übereinstimmte. Neben diesem Alkaloïd (Luridocholin) enthält Boletus luridus noch kleine Mengen einer giftigen Base, welche in ihren Wirkungen dem Muscarin gleichkommt. Durch Oxydation der 3 gewonnenen Cholinbasen mit starker Salpetersäure wurden giftige Basen erhalten, welche die Wirkungen des Muscarins und Curares in sich vereinigten. Die Elementaranalyse der Blatindoppelsalze zweier derselben aus Boledus luridus und Baumwollensamen-Presskuchen ergab die Formel: $(C_5H_{14}ON_2HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Es sind daher die oxydirten Basen mit dem Muscarin wohl isomer, aber, wegen der Curarewirkung, nicht identisch.

Nach Versuchen von E. Schmidt [2]) lässt sich zum Coffeïn, obgleich es seiner chemischen Natur nach als Methyltheobromin, $C_7H_7.CH_3.N_4O_2$, bezieh. als Trimethylxanthin, $C_5H.(CH_3)_3.N_4O_2$, aufzufassen ist, durch Einwirkung von Salzsäure keine Methylgruppe entziehen, um es auf diese Weise in Theobromin bezieh. in Xanthin überzuführen, vielmehr erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung: $C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2NCH_5 + NH_3 + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$. — Durch Methylirung des Theobromins in alkoholischer Lösung hergestelltes künstliches Coffeïn verhält sich genau so wie das aus Thee gewonnene natürliche Alkaloid; beide haben die Formel $C_8H_{10}.N_4O_2.HO_2$. — Zur Herstellung von Theobromin wurde käufliche entölte Cacaomasse mit der Hälfte ihres Gewichtes frisch bereiteten Calciumhydrates gemengt und die Masse alsdann am Rückflusskühler wiederholt mit Alkohol von 80 Proc. ausgekocht. Nach dem Erkalten der nahezu farblosen Filtrate scheidet sich bereits ein Theil des Theobromins in Gestalt eines rein weissen, krystallinischen Pulvers ab, während der Rest desselben nach dem Abdestilliren des Alkoholes und Eindampfen der Lösung als eine schwach gefärbte, jedoch durch Umkrystallisation leicht zu reinigende Masse gewonnen wird. Das so erhaltene Theobromin bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches nur unter dem Mikroskope die anscheinend rhombische Form der Einzeltheile erkennen liess. Die Base enthält kein Krystallwasser; sie sublimirt gegen 290°, ohne zuvor zu schmelzen und ohne dabei eine merkliche Zersetzung zu erleiden. Die Analysen der bei 100 bis 110° getrockneten Substanz führten zu der Formel $C_7H_8N_4O_2$. Schmidt fand ferner, dass bei der Darstellung von Theobromin aus entöltem Cacao die letzten Mutterlaugen auch etwas Coffeïn abscheiden. — Zur Umwandlung von Theobromin in Coffeïn wird die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Theobromin, Kalihydrat

1) Archiv der Pharm. 222 S. 159.
2) Archiv der Pharm. 221 S. 656.

und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre einige Zeit lang auf 100° erhitzt. Die hierbei stattfindende Umwandlung des Theobromins in Coffeïn, $C_7H_8N_4O_2 + KOH + CH_3J = C_7H_7.CH_3.N_4O_2 + KJ + H_2O$, ist keine quantitative, da sich ein Theil des Theobromins der Umsetzung entzieht. Das hierbei gebildete Coffeïn kann der bei mässiger Wärme eingetrockneten Masse durch Behandlung mit kaltem Benzol oder Chloroform leicht entzogen werden. Die aus Wasser umkrystallisirte Base stimmt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem aus Thee bezieh. aus Theobrominsilber und Jodmethyl dargestellten Coffeïn vollständig überein.

A. Houdes[1]) hat zur Gewinnung von krystallisirtem Colchicin die Colchicumsamen mit 96procentigem Alkohol ausgezogen, aus den filtrirten Lösungen den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit 5procentiger Weinsäure ausgezogen und die saure Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterlässt gefärbte Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemische von Chloroform, Alkohol und Benzin gereinigt werden. Man erhält etwa 0,3 Proc. Ausbeute. Colchicin bildet farblose Prismen von sehr bitterem Geschmacke und schmilzt bei 93°, nach dem Trocknen bei 100° erst bei 163°. Es ist wenig löslich in Wasser, Glycerin und Aether, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzin. Es scheint wie das Solonin ein Glycosid zu sein. — Nach S. Zeisel[2]) ist dieses krystallisirte Colchicin eine Verbindung der reinen Base mit Chloroform, welche beim Kochen mit Wasser das Chloroform abgibt. Mit verdünnten Mineralsäuren gibt Colchicin Colchiceïn und Methylalkohol.

A. W. Hofmann[3]) hat trockenes salzsaures Coniin mit Zinkstaub destillirt. Gegen Erwarten bildete sich eine bei 166 bis 168° siedende Base, Conyrin genannt, nach der Formel $C_8H_{17}N = C_8H_{11}N + 3H_2$. Das Verhalten gegen Jodmethyl zeigt, dass das Conyrin eine Pyridinbase ist. Durch Jodwasserstoff wird dasselbe wieder in Coniin übergeführt. Durch die Ueberführung einer unzweifelhaften Pyridinbase in Coniin ist die Synthese des letzteren der Verwirklichung um einen Schritt näher geführt. Es bedarf nunmehr nur noch der Umwandlung des Pyridins in das Orthopropylpyridin (Conyrin). Man kann nicht daran zweifeln, dass dieselbe auf dem Wege gelingen wird, welcher mit Erfolg bei der Alkylirung des Anilins eingeschlagen worden ist. Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf das Anilin oder, was dasselbe ist, des Alkohols auf die Chlorhydrate, bei sehr hohen Temperaturen, hat Hofmann eine grosse Reihe höherer Homologe des Anilins gewonnen. Die Alkylirung vollzieht sich in dem Falle so leicht, dass der Process bereits eine umfassende industrielle Verwerthung gefunden hat. Indem Ladenburg[4]) diese in der Anilinreihe erprobte Methode auf das Pyri-

1) Compt. rend. 98 S. 1442.
2) Compt. rend. 98 S. 1587.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 825.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 2059; 1884 S. 1676.

din anwendete, ist es ihm gelungen, höhere Homologe dieser Base zu gewinnen. Bis jetzt hat er nur das Aethylpyridin beschrieben; es lässt sich jedoch nicht bezweifeln, dass sich auf demselben Wege auch die Propylpyridine werden gewinnen lassen. Allein die Synthese des Coniins wird sich vielleicht noch einfacher durch die Einwirkung des Propyljodids bei hoher Temperatur auf das Piperidin bewerkstelligen lassen. — A. Ladenburg hat das Chlorhydrat der durch Reduction aus α-Isopropylpiperidin erhaltenen Base mit der berechneten Menge Platinchlorid verdunstet, mit Aether-Alkohol ausgezogen, im Filtrate den Aether verdunstet, Wasser zugesetzt und das Platin durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das so erhaltene Chlorhydrat wurde mit Kali zerlegt und die Base über Kali getrocknet. Dieses α-Isopropylpiperidin siedet zwischen 162 und 164°, ist in Wasser wenig löslich, hat bei 0° ein spec. Gew. von 0,866; die Analyse stimmt für $C_8H_{17}N$. Der Geruch der Base und ihre physiologischen Wirkungen entsprechen völlig denen des Coniins. — Von Merck bezogenes Coniin wurde nach dem Trocknen mehrfach fractionirt, um es von höher siedenden Basen (Conhydrin) zu trennen, und wurde so eine zwischen 167 und 168° siedende Base erhalten. Diese stellt aber noch kein reines Coniin dar, denn sie enthält noch kleine Mengen eines in Salzsäure nicht löslichen Kohlenwasserstoffes von sehr durchdringendem Geruche. Man trennt diesen leicht, wenn man die salzsaure Lösung mit Wasserdämpfen destillirt, wo er mit diesen übergeht. Die dann wieder in üblicher Weise abgeschiedene Base siedet zwischen 166 und 166,5°, also etwa 4° höher als das α-Isopropylpiperidin. Auch einige andere Eigenschaften beider Verbindungen wurden entweder übereinstimmend oder nahe gleich gefunden. Die bisher beobachteten kleinen Unterschiede lassen sich wohl mit der optischen Inactivität der künstlichen Base in Zusammenhang bringen und es ist möglich, dass, wenn es gelingt, die Base in ihre beiden activen Bestandtheile zu spalten, der rechtsdrehende Theil sich mit dem Coniin als vollständig identisch erweist.

Hyoscin, aus den bei der Hyoscyaminbereitung bleibenden Rückständen isolirt, wird nach A. Ladenburg [1]) in Tropasäure und Pseudotropin gespalten.

W. A. Naylor [2]) fand in der Rinde von Hymenodictyon excelsum eine Stammpflanze falscher Chinarinden, ein Alkaloid von der Zusammensetzung $C_{23}H_{40}N_2$. Das Hymenodictyonin wird durch Verdampfung seiner ätherischen Lösung bei sehr niedriger Temperatur in nadelförmigen Krystallen erhalten.

Nach F. Mylius [3]) entsteht Juglon in den grünen Fruchtschalen des Wallnussbaumes erst durch Oxydation. Es ist gelungen, aus den grünen Nussschalen zwei krystallisirte isomere Stoffe zu gewinnen,

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 151.
2) Pharm. Journ. and Transact. 1884 S. 195.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2411.

welche zu dem Juglon in der Beziehung stehen wie die Dioxybenzole zu dem Chinon, das α- und β-Hydrojuglon.

G. Baumert[1]) untersuchte die Alkaloide aus Lupinus Cuteus; er zeigt, dass darin nur zwei Alkaloide enthalten sind, nämlich: Lupinin $C_{21}H_{40}N_2O_2$, ein gut krystallisirendes tertiäres Diamin, und Lupinidin $C_8H_{15}N$ ein flüssiges, aber muthmaasslich ein krystallisirendes Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$ bildendes Monamin.

J. Berlinerblau[2]) untersucht das Muscarin, — J. F. Eykman[3]) das Macleyin, das Alkaloid aus Macleya cordata.

Morphium. Zur quantitativen Bestimmung des Morphiums im Opium werden nach Perger[4]) 10 bis 20 Grm. Opium kurze Zeit mit einer Lösung von 15 bis 20 Grm. Baryumhydrat und 150 bis 200 Kubikcentim. Wasser gekocht. Die Rückstände werden so lange mit kleinen Mengen Wassers ausgekocht, bis eine Probe nach dem Verdampfen des Wassers mit Molybdänschwefelsäure keine Morphiumreaction mehr gibt. Die filtrirte Lösung wird mit Kohlensäure übersättigt, eingedampft, der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol bis zum Verschwinden der Morphiumreaction behandelt und das Filtrat verdunstet. Der Rückstand wird mit 15 Kubikcentim. sehr schwacher Ammoniaklösung hingestellt, der erhaltene Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht und mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen. Das Filter wird bei 40° getrocknet, in einen unten verschliessbaren Trichter gebracht und mit alkoholfreiem Chloroform mehrfach übergossen, dann das rohe Morphium getrocknet und gewogen. Nun wird in verdünnter Essigsäure gelöst, und mit einigen Tropfen Ferrocyankalium versetzt, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, nach 24stündigem Stehen filtrirt und das krystallisirte Morphium auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Ammoniakwasser gewaschen, bei 102° getrocknet und gewogen.

H. Beckurts[5]) gibt folgende Vorschrift zur Prüfung des salzsauren Morphiums: Aetzammoniak erzeugt in der wässerigen Lösung einen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss desselben völlig wieder auflöst (Abwesenheit von Narcotin). Der ammoniakalischen Lösung darf Aether merkliche Mengen eines Alkaloides nicht entziehen (Abwesenheit von Codein).

A. Eiolart[6]) bespricht die Reactionen des Morphins, Narkotins und Chinins mit Brom.

O. Hesse[7]) veröffentlicht Untersuchungen über Morphin und Pseudomorphin, — W. C. Howard[8]) über Thebaïn.

1) Liebig's Annal. 224 S. 321; Landwirthsch. Versuchsstat. 31 S. 139.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1139.
3) Rev. trav. chim. 3 S. 182.
4) Chemic. News 50 S. 155.
5) Pharm. Centralh. 1884 S. 53.
6) Chemic. News 50 S. 102.
7) Liebig's Annal. 222 S. 203 und 234.
8) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 527.

Zur Herstellung von Pikrotoxin wurden nach E. Schmidt[1]) die grob gepulverten und durch warmes Auspressen von der Hauptmenge des vorhandenen Fettes befreiten Kokkelskörner wiederholt mit Wasser ausgekocht, die colirten heissen Auszüge mit einer zur Ausfällung genügenden Menge Bleiacetatlösung versetzt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und die abermals filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingeengt. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystallmassen wurden alsdann durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreit und hierauf durch Umkrystallisiren, zunächst aus kochendem Wasser und schliesslich aus siedendem starkem Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. Das dem Rohpikrotoxin beigemengte Cocculin bleibt bei dem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol ungelöst, bezüglich scheidet sich sofort aus der heissen alkoholischen Lösung aus. Das Pikrotoxin bildet farblose, bei 199 bis 200° schmelzende Nadeln von stark bitterem Geschmacke und stark giftiger Wirkung. In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin ziemlich schwer löslich: bei 15° wie 1 : 400, bei 20° wie 1 : 350. Kochendes Wasser, ebenso Alkohol lösen reichliche Mengen Pikrotoxin auf; dagegen ist es in Aether und in Chloroform verhältnissmässig nur wenig löslich. Die wässerige Lösung ätzender Alkalien und auch Ammoniak lösen beträchtliche Mengen dieses Bitterstoffes auf. In seinem Verhalten gegen Reagentien, ja sogar gegen einzelne anscheinend indifferente Lösungsmittel, wie gegen Benzol und Chloroform, zeigt das Pikrotoxin die eigenthümliche, von der Mehrzahl der früheren Beobachter übersehene Eigenschaft, leicht in Pikrotin und Pikrotoxinin zu zerfallen: $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{15}H_{16}O_6 + C_{15}H_{18}O_7$. Das Pikrotoxinin und das Pikrotin sind nicht als Gemengtheile, sondern als Spaltungsprodukte des Pikrotoxins zu betrachten, deren Bildung erst durch das anhaltende Kochen dieses Bitterstoffes mit grösseren Mengen Benzol veranlasst wird. Das Pikrotin, $C_{15}H_{18}O_7$, ist nicht giftig, während schon sehr geringe Mengen Pikrotoxinin hinreichen, Fische zu tödten. — Die Analyse des bereits oben erwähnten Cocculins führte nach E. Löwenhardt zu der Formel $C_{19}H_{26}O_{10}$. Ob diese in weissen Nadeln krystallisirende, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliche Verbindung identisch ist mit der von Barth in den Kokkelskörnern aufgefundenen, säureartigen Verbindung $C_9H_{12}O_5$ oder mit dem Anamirtin von L. Barth[2]) und M. Kretschy muss erst noch festgestellt werden. — Letztere vertheidigen ihre abweichenden Ansichten (vgl. J. 1880. 463).

A. Ladenburg[3]) bespricht die Synthese des Piperidins.

Zur Gewinnung des Piperins wird weisser Pfeffer mit Alkohol wiederholt ausgekocht, der Alkohol des Auszuges grösstentheils abdestillirt und die nach dem Zusatze von Wasser erhaltene, harzartige Masse mit Wasser unter Zusatz von etwas Kali- oder Natronlauge ausgewaschen,

1) Liebig's Annal. 222 S. 313 und 353.
2) Monatsh. für Chemie 1884 S. 65.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 156 und 388.

in Alkohol gelöst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren daraus gereinigt. Das erhaltene weissgelbe Piperin wird zu seiner Ueberführung in piperinsaures Kali 24 Stunden in einem gut schliessenden mit aufsteigendem Liebig'schen Kühler versehenen Kolben mit dem gleichen Theile Kalihydrat und 5 bis 6 Th. Alkohol im Wasserbade im gelinden Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird der in gelblichen glänzenden Blättchen erhaltene Niederschlag durch ein Filter von der dunkelbraunen piperinhaltigen Mutterlauge getrennt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und einige Male aus heissem Wasser umkrystallisirt. Durch Zusatz von Thierkohle lässt sich weitere Entfärbung bewirken.

Zur Gewinnung des in der Parfümerie vielfach verwendeten Piperonals löst man 1 Th. piperinsaures Kalium in 40 bis 50 Th. heissem Wasser und lässt unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von 2 Th. übermangansaurem Kali in 50 Th. Wasser langsam zufliessen. Diese Vorsicht ist nöthig, weil sonst gewisse Mengen von dem gebildeten Piperonal weiter oxydirt werden würden und für den Zweck verloren gingen. Man gibt die breiartige Masse noch heiss durch ein Seihtuch und wäscht den Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser aus, bis dasselbe den charakteristischen Geruch nach Heliotrop nicht mehr zeigt. Die Waschwässer vereinigt man mit dem ersten Filtrate und unterwirft sie der Destillation über freiem Feuer. Die ersten Destillate sind am reichsten an Piperonal; dasselbe scheidet sich meist schon im Kühler aus. Das fractionirt aufgefangene Destillat lässt man 1 bis 2 Tage an einem möglichst kühlen Orte stehen, worauf sich der grössere Theil des Piperonals krystallinisch oder in feinen Blättchen ausscheidet. Zur weiteren Gewinnung des im Wasser gelösten Piperonals kann man nach Abscheidung der Krystalle durch ein Filter die Mutterlauge mit Aether wiederholt durchschütteln, wodurch das Piperonal im Aether gelöst wird. Den Aether destillirt man vorsichtig im Wasserbade bei 40 bis 50° ab oder lässt ihn freiwillig verdunsten [1]).

Zur Gewinnung von Quassiin, $C_{32}H_{44}O_{10}$, wird nach V. Oliveri und A. Denaro [2]) das zerkleinerte Holz mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen, die decantirte Flüssigkeit durch Eindampfen bei mässiger Wärme concentrirt, filtrirt und nach dem Erkalten mit einer Tanninlösung gefällt. Das gerbsaure Quassiin wird mit Wasser und Bleicarbonat behandelt und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft. Aus dem trocknen Rückstand wird das Quassiin durch Auskochen mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt es krystallinisch mit einer harzartigen Beimengung, von welcher es durch wiederholtes Krystallisiren aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol befreit wird. Aus 30 Kilogrm. des Holzes wurden 10 Grm. reines Quassiin erhalten. Das Quassiin krystallisirt in sehr feinen, perlmutterglänzenden Nadeln des monoklinen Systems,

1) Chem. Zeit. 1884 S. 173.

2) Gazz. chim. 14 S. 1; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 253.

schmilzt bei 210 bis 211°, ist in Alkohol, Eisessig sehr leicht, in Aether wenig löslich, 100 Th. Wasser von 22° lösen 0,2529 Th. Quassiin.

J. Herzig[1]) zeigt, dass dem so häufig in der Natur vorkommenden Quercetin die Formel $C_{24}H_{16}O_{11}.3H_2O$ entspricht. Seine Untersuchungen über die verschiedenen Abkömmlinge des Quercetins haben zunächst nur theoretischen Werth.

Ueber die Santoninfabrikation in Turkestan und Orenburg machen C. O. Cech[2]) und H. Mauer[3]) Mittheilungen.

Nach Versuchen von A. Rosoll[4]) kommt das Saponin in den lebenden Wurzeln von Saponaria officinalis L. und Gypsophila Struthium L. im Zellsafte gelöst vor und kann entweder durch Trocknen, oder durch Behandlung dünner Schnitte mit absolutem Alkohol oder Aether in Form von kleinen, formlosen, weissen Klümpchen ausgeschieden werden. Die getrockneten Wurzeln dieser Pflanzen und die Quillajarinde enthalten, wie bereits Vogl fand, das Saponin in Form von formlosen, weissen oder grauen Inhaltsklumpen, welche sich wie das chemisch reine Saponin in concentrirter Schwefelsäure anfangs mit gelber, später mit lebhaft rother, nach längerem Liegen eines so behandelten Schnittes an der Luft aber mit schöner blauvioletter Farbe lösen. Mittels dieser Reaction konnte das Saponin im Inhalte aller Zellen des Parenchyms der Mittelrinde, der Markstrahlen und des Holzparenchyms bei frischen und getrockneten Wurzeln, wie auch im Inhalte aller Parenchymzellen der Mittelrinde von Quillaja Saponaria nachgewiesen werden.

J. F. Eykman[5]) isolirte aus der Wurzel von Scopolia Japonica (Solanee), welche im Handel als japanesische Belladonna bezeichnet wird, ein giftiges Alkaloid: Scopoleïn, $C_{12}H_{10}O_5$.

Nach W. R. Dunstan und F. W. Short[6]) enthalten die Samen von Strychnos nux vomica 1,8 Proc. Strychnin und 2,6 bis 3,5 Proc. Brucin. Das dieselben umgebende Fruchtfleisch hat folgende Zusammensetzung:

Wasser	22,0
Strychnin	1,4
Brucin	1,0
Loganin	5,0
Asche	5,0
Gummi, Oel u. dgl.	65,6
	100,0

Mit Loganin bezeichnen die Verfasser ein neues Glycosid, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ entspricht. Dasselbe schmilzt

1) Monatshefte für Chemie 1884 S. 72.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 474.
3) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 316.
4) Monatsh. für Chemie 1884 S. 104.
5) Rec. trav. chim. 3 S. 169.
6) Pharm. Journ. and Transact. 1884. 1 S. 1025; 2 S. 1 und 621.

bei 215°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und wird beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure schön roth bis tief purpur.

Nach Haarmann und Reimer in Holzminden (D. R. P. Nr. 27 992) geht Coniferin durch Oxydation mit wässeriger Chromsäure glatt in Glucovanillin über. Zu dem Zwecke versetzt man eine Lösung von 10 Th. Coniferin in 200 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von 8 Th. Chromsäureanhydrid in möglichst wenig Wasser und überlässt das Gemisch mehrere Tage sich selbst, bis sich ein missfarbiger bräunlicher Niederschlag abgesetzt hat. Man fügt dann Baryumcarbonat oder ein anderes Erdalkalimetallcarbonat hinzu, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und scheidet davon so die letzten Reste gelösten Chromes als Chromoxyhydrat ab. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird auf ein geringes Volumen eingedampft und mit überschüssigem Alkohol versetzt. Dadurch werden sehr geringe Mengen von zuckervanillinsaurem Baryum oder Erdalkalimetall, welche sich gleichzeitig mit Glucovanillin bei der beschriebenen Oxydation des Coniferins bilden, gefällt. Die von dem ausgeschiedenen Niederschlage abfiltrirte alkoholische Lösung hinterlässt das Glucovanillin beim Abdestilliren des Alkohols in Krystallkrusten, welche bei etwa 170° schmelzen. Coniferin wird von concentrirter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe, Glucovanillin mit hellgelber Farbe gelöst. Das Glucovanillin wird durch Emulsin in wässeriger Lösung, sowie auch durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, am besten mit verdünnter Schwefelsäure, glatt in Glucose und Vanillin gespalten. Aus der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Lösung wird das Vanillin durch Extraction mit Aether u. s. f. gewonnen.

Aetherische Oele und Harze.

Zur quantitativen Bestimmung der ätherischen Oele in Pflanzentheilen werden dieselben nach A. Levallois[1]) aus einem kurzhalsigen Destillationsapparat mit Wasser destillirt. Levallois hat gefunden, dass dann sämmtliches ätherische Oel bereits mit den ersten Antheilen des Destillates übergeht und erklärt dieses damit, dass die Spannung der ätherischen Oele geringer sei, als sie eigentlich bei 100° sein müsste, da im Verhältniss zu der grossen Menge Wasserdampf nur eine sehr geringe Menge verdampften ätherischen Oeles vorhanden ist. So ging z. B. bei verschiedenen Destillations-Versuchen mit 1 bis 5 Tropfen Geranium-Lavendel- und Bergamottöl, sowie mit Orangenblüthen, Rosenblättern, gepulverten Anisfrüchten mit den ersten 20 bis 50 Kubikcentim. Wasser auch sämmtliches ätherische Oel mit über. Das so erhaltene ölhaltige Destillat versetzt man so lange mit Bromwasser, bis nach kräftigem Schütteln die schwachgelbe Färbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet. Gleichzeitig ist der dem ätherischen Oele eigene Geruch

---

1) Compt. rend. 99 S. 977.

verschwunden und ein weisslich-grauer harziger Ueberzug von bromirtem ätherischen Oel beschlägt die Wände des Gefässes. Durch Vorversuche ist die 1 Grm. des ätherischen Oeles entsprechende Menge Bromwasser festzustellen. Man erhält dann nach Abzug der Menge Brom, welche zur Gelbfärbung der Flüssigkeit erforderlich ist, d. h. 0,2 bis 0,3 Kubikcentim. auf 20 bis 30 Kubikcentim. Flüssigkeit, die Menge des in den angewandten Pflanzenstoffen enthaltenen ätherischen Oeles.

Nach J. Williams[1]) haben die wasserfreien ätherischen Oele einen feineren Geruch und widerstehen der allmählichen Oxydation länger, als die gewöhnlichen wasserhaltigen Oele. Er will die Oele durch Destillation entwässern.

Zur Erkennung verfälschter ätherischer Oele ist nach H. W. Langbeck[2]) das Polaristrobometer unbrauchbar, da für dasselbe Oel Alter, Herkunft u. dgl. Einfluss haben. Die käuflichen Oele enthalten fast stets geringe Mengen Wasser, von der Destillation mit Wasserdämpfen herrührend, und diesem Feuchtigkeitsgehalte verdanken sie die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd in kleinerer oder grösserer Menge, je nach der Länge der Aufbewahrung. Um diese Menge annähernd zu schätzen und dadurch das Alter des Oeles beurtheilen zu können, benutzt er Jodkaliumstärkepapier (1 Stärke, 2 Jodkalium und 100 Wasser). Das zu untersuchende Oel wird mit seiner gleichen Menge destillirtem Wasser geschüttelt, nach vollständigem Absetzen werden einige Tropfen des letzteren auf das Papier geträufelt; ist das Oel frisch oder kürzlich rectificirt, so bleibt das Papier weiss, älteres Oel ruft eine mehr oder weniger intensive Farbe hervor und erlaubt, mit Oelen verglichen, deren Alter bekannt ist, nach einiger Uebung ziemlich sichere Schlüsse zu ziehen.

L. Naudin[3]) erhielt aus den Blumen der römischen Chamille mittels Erdöläther einen bei 63° schmelzenden Kohlenwasserstoff Anthemen: $C_{18}H_{36}$.

Staats[4]) untersuchte das ätherische Oel von Asarum europaeum.

G. W. Kennedy[5]) beschreibt die Herstellung des ätherischen Oeles aus der Rinde von Betula lenta in Pensylvanien, welches als Ersatz für Wintergrünöl dient.

G. Heppe[6]) berichtet über ein angeblich verfälschtes Cassiaöl, — A. Renard[7]) über Harzöle.

Nach F. A. Flückiger[8]) hat das Carvol von H. Hänsel in Pirna ein specifisches Gewicht 0,960 bei 18,75°, siedet bei 224° und

1) Pharm. Journ. and Transact. 1884 S. 211.
2) Repert. d. analyt. Chemie 1884 S. 177.
3) Bullet. de la soc. de chim. 41 S. 483.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1415.
5) Zeitschrift des österreich. Apothekerver. 1884 S. 502.
6) Pharm. Centralh. 1884 S. 468.
7) Annal. de Chim. et de Phys. 1 S. 223.
8) Archiv der Pharm. 222 S. 361.

zeigt im Wild'schen Polaristrobometer bei einer Säulenlänge von 50 Millim. eine Ablenkung nach rechts um 29,1° bei 18,5° Temperatur, während völlig reines Carvol um 29,4° nach rechts dreht (vgl. J. 1883. 506), Carven aber um 53° bei einer Temperatur von 20°. Carven siedet bei 174° und hat 0,849 spec. Gew. bei 15°, mit Wasser von gleicher Temperatur verglichen. Werden 5 Th. Carven nach und nach mit 1 Th. Schwefelsäure von 1,55 spec. Gew. vermischt und dann mit Wasser gemischt, so erhält man ein polymerisirtes Carven als syrupartige Flüssigkeit, welche die Polarisationsebene nicht mehr dreht. Schüttelt man das Carven kürzere Zeit mit geringeren Mengen jener Schwefelsäure, so nimmt es einen etwas feineren Geruch an, welcher sogar einigermaassen an Citronenöl erinnert. Schon das unveränderte Carven besitzt durchaus nicht den gemeinen Geruch des rohen Kümmelöles; man möchte fragen, was bei der Rectification aus diesem Geruche wird, da ja auch das Carvol in noch höherem Grade einen feinen Geruch darbietet. Die deutsche Pharmacopoea schreibt dem Carvol, d. h. ihrem Oleum Carvi, die Eigenschaft zu, nach Verdünnung mit gleich viel Weingeist auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid violett oder röthlich gefärbt zu werden. Diese Eigenschaft nimmt das Carvol erst beim Aufbewahren an.

H. Goldschmidt[1]) hat zur Feststellung der Constitutionsformel des Carvoles aus den höher siedenden Bestandtheilen des Kümmelöles mittels seiner Schwefelwasserstoffverbindung abgeschiedenes Carvol mit Alkohol und freiem Hydroxylamin mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich ein bald zu einer weissen, festen Masse erstarrendes Oel ausschied; dieses wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei nur geringe Mengen einer öligen Substanz zurückblieben, welche durch Filtration durch ein nasses Filter entfernt wurde. Die salzsaure Lösung wurde mit kohlensaurem Ammon übersättigt, wobei sich weisse Blättchen abschieden, welche getrocknet den Schmelzpunkt 66,5° zeigten. Die Analyse bewies, dass die Reaction nach der Gleichung $C_{10}H_{14}O + H_2NOH = H_2O + C_{10}H_{14}NOH$ verlaufen war. Die neue Verbindung ist als Carvoxin zu bezeichnen. In alkoholischer Lösung, mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, bildet sich die Verbindung $C_{10}H_{14}N.NH.C_6H_5$.

Zur Untersuchung von Pfefferminzöl auf Terpentinöl erhitzt G. Heppe[2]) das zu prüfende, und zur Controle reines Oel gleichzeitig und gleichlange mit Nitroprussidkupfer zum Kochen. Das verfälschte Oel wird heller und die Kupferverbindung behält ihre graugrüne Farbe, während das reine Oel gelbbraun und die Kupferverbindung dunkelgrün, fast schwarz wird. Giesst man das Oel ab und übergiesst den Niederschlag mit Alkohol, so tritt der Unterschied in der Färbung

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1577.
2) Chem.-techn. Centr.-Anz. 1884 Nr. 7.

des Niederschlages noch deutlicher hervor. Ob nun die Verfälschung mit Terpentinöl, Tannenzapfenöl oder Cedernholzöl vorgenommen war, lässt sich nur durch den Geruch erkennen, da diese Oele gegen Nitroprussidkupfer sich gleich verhalten.

Der Hauptbestandtheil des Sassafrasöles ist nach Poleck[1]) das Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$. — J. Schiff[2]) hat dasselbe eingehend untersucht.

Ueber das Wurmsamenöl wurden Untersuchungen ausgeführt von C. Hell[3]) und O. Wallach[4]).

Schimmel u. Comp. in Leipzig haben zum ersten Male 3 Kilogrm. echtes Rosenöl aus deutschen Rosen dargestellt und, durch diesen Erfolg ermuthigt, Anstalten getroffen, um grössere Mengen desselben zu gewinnen. Mehrere Gärtnereibesitzer und Gutsbesitzer haben sich bereit erklärt, bei einiger Aussicht auf Rentabilität die Rosen ackerweise anzupflanzen, und hofft die Firma, die Rosenöldestillation zu wirklicher Bedeutung zu bringen. Bei aller Feinheit des Aroma ist die Ausgiebigkeit des deutschen Rosenöles eine ausserordentlich grosse, die des türkischen Oeles übertreffende. Nächst dem weit feineren kräftigeren Geruche charakterisirt das deutsche Rosenöl eine weit höhere Gefrierfähigkeit. Während gutes türkisches Rosenöl durchschnittlich bei etwa +20° erstarrt, thut es das deutsche schon bei +32°.

T. Takamatsa[5]) beschreibt die Gewinnung des Camphers in Japan. Durch Destillation der hundertjährigen Stämme von Laurus camphora mit Wasser werden etwa 2 Proc. Campher erhalten. Das dabei erhaltene Campheröl dient zur Herstellung von Firniss und Kienruss. — E. Nageli und H. Goldschmidt[6]) geben Beiträge zur Kenntniss des Camphers.

Nach J. Dobbie und G. Henderson[7]) kommen unter dem Namen Drachenblut Harze vor, welche von Pterocarpus Draco, Croton Draco, Calamus Draco und Dracäna Draco stammen. Ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ist sehr verschieden, so dass man unterscheiden kann: I. solche, welche gänzlich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich waren; II. solche, welche löslich in Chloroform, unlöslich in den beiden anderen Reagentien; III. in Chloroform und Benzol vollständig, in Schwefelkohlenstoff nur theilweise lösliche; IV. in allen drei Stoffen löslich.

Nach C. Etti[8]) ist aus malabarischem Kino allerdings krystallisirtes Kinoin zu erhalten.

---

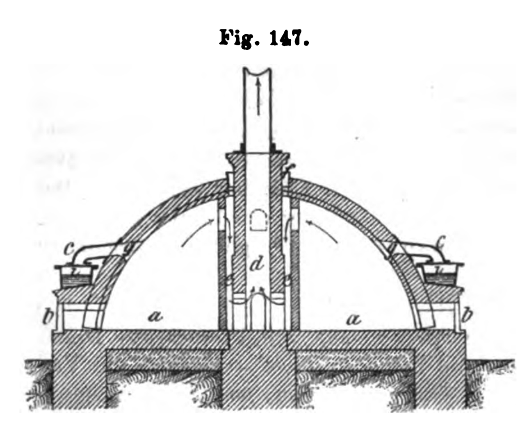
1) Verhandl. d. Naturf.-Ver. in Magdeburg 1884.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1935.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1970 und 2609.
4) Liebig's Annal. 225 S. 291.
5) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 353.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 805 und 2069.
7) Pharm. Journ. and Transact. 1884 S. 698.
8) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2241.

Aromatische Verbindungen.

Nach E. Heusser in Dürkheim (D. R. P. Nr. 24 758) werden zur Gewinnung niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe Steinkohlen der trockenen Destillation unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlorgas und Salzsäuredampf unterworfen, indem man die Steinkohlen in Retorten, ähnlich den Gasretorten, erhitzt und von Beginn des Heizens an so lange Chlorgas und Salzsäuredampf in die Retorte leitet, bis sich keine condensirbaren Gase mehr entwickeln. Zur Gewinnung hochsiedender Kohlenwasserstoffe unterwirft man ein Gemenge von Steinkohlen und Chlorzink, oder von Steinkohlen mit Steinkohlentheer und Chlorzink, oder von Steinkohlen mit Steinkohlentheeröl und Chlorzink, unter gleichzeitiger Einwirkung von Salzsäuredämpfen der trockenen Destillation.

Nach A. Hiltawski und J. Kahnert in Zaborze (*D. R. P. Nr. 24 438) wird zur Theergewinnung der Destillirraum *a* des in Fig. 147 veranschaulichten Ofens durch die Thüren *b* zu $^2/_3$ seiner Höhe mit den zu destillirenden Stoffen gefüllt. Um den Destillationsprocess zu unterhalten, ist eine mittlere Röhre *d* angebracht, welche von einem ringförmigen Verbrennungsraume *e* umgeben ist. Hier verbrennt mit der bei *f* zutretenden atmosphärischen Luft ein Theil der Rohgase, um dadurch die Hitze im Ofen zu unterhalten. Ein grösserer Theil der bei der Destillation entwickelten Gase entweicht durch Oeffnungen *g* und Rohre *c* in die Vorlagen *i*, setzt hier den Theer ab, während die übrigen Gase nach den Condensationsapparaten geführt werden (s. Koks).

Fig. 147.



Um den Benzolgehalt des Gases zu erhöhen und dieses dadurch zur Benzolgewinnung geeigneter zu machen, will J. A. Kendall in London (*D. R. P. Nr. 24 318) das fertige Kohlengas über glühenden Koks leiden. Zu diesem Zwecke werden aus Gusseisen oder Stahl hergestellte Röhren theilweise mit Koks oder Holzkohlen gefüllt und in einem Ofen auf Hellrothglut erhitzt, worauf man Gas einleitet. Um sich zu vergewissern, wann auf das Kohlengas die beste Einwirkung stattfindet, lässt man eine bestimmte Menge des durch den Ueberhitzer geleiteten Gases durch ein Gemisch gehen, welches aus ungefähr 1 Th. starker Salpetersäure und etwa 5 Th. starker Schwefelsäure besteht, bis

sich die Mischung gerade mit Benzol gesättigt hat, was gewöhnlich durch einen leichten Farbenwechsel erkennbar wird. Das hierbei sich bildende Dinitrobenzol wird dann mit Wasser gefällt, getrocknet und gewogen. Diese Prüfung des Gases wird unter Aenderung der durch den Ueberhitzer strömenden Menge so lange wiederholt, bis man das Verhältniss findet, welches die besten Resultate gibt. Wiewohl die verschiedenen Kohlengase mehr oder weniger Erhitzung erfordern, um vortheilhafte Resultate für die Benzolgewinnung zu erhalten, so wird doch als Beispiel angeführt, dass gute Resultate erzielt wurden, als man 230 Kubikm. Gas stündlich durch 9 eiserne Röhren von je 203 Millim. Durchmesser leitete, wobei eine jede in einer Länge von 3 Meter der Hitze ausgesetzt war. — Bei der Behandlung von Kohlengas mittels des Ueberhitzers in der beschriebenen Weise erhält man ein Gas, welches eine geringere Leuchtkraft besitzt als das ursprüngliche Gas. Es soll jedoch für die Darstellung der Benzolabkömmlinge, speciell des Nitrobenzoles und des Dinitrobenzoles, insofern geeigneter sein, als das gewöhnliche Kohlengas eine gute Waschung mittels einer grossen Menge starker Schwefelsäure erfordert, bevor es zur Darstellung von Nitrobenzol benutzt werden kann, während das in der beschriebenen Weise behandelte Kohlengas nur eine unbedeutende oder gar keine Behandlung erfordert, bevor man es in die Salpetersäuremischungen einleitet. Zudem soll die Menge des Benzoles in dem Gase durch die Ueberhitzung um einen Betrag von 5 bis 40 Proc. und gar noch höher gesteigert werden, — Angaben, welche wohl mit Vorsicht aufzunehmen sind.

Zur Gewinnung von Benzol und dessen Homologen aus der beim Zusammenpressen von Erdölgas erhaltenen Flüssigkeit verwendet G. Williams in London (Engl. P. 1884 Nr. 4663) die von 66 bis 88° siedende Fraction. Dieselbe wird zur Abscheidung der Homologen des Aethylens mit verdünnter Salpetersäure behandelt und dann rectificirt, so dass nur Benzol übergeht.

Zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol versetzen P. Holland und H. Phillips [1]) 2 Kubikcentim. desselben mit 5 Kubikcentim. einer 24procentigen Eisenchloridlösung und 10 Kubikcentim. concentrirter Ammoniakflüssigkeit und erhitzen das Gemenge eine Stunde lang in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100°. Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres wird der Inhalt vorsichtig bis fast zur Trockene verdunstet, mit 20 Kubikcentim. rauchender Salpetersäure versetzt und wieder verdunstet, so dass der Schwefel des gebildeten Eisensulfürs und Thiocyanates zu Schwefelsäure oxydirt wird, welche man schliesslich in salzsaurer Lösung als Baryumsulfat fällt und bestimmt.

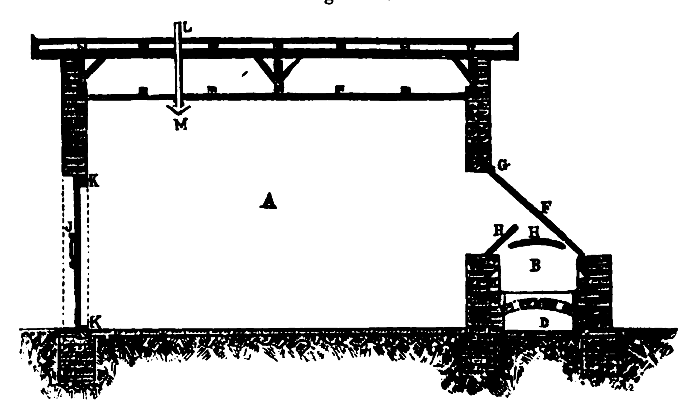
Die Reinigung des Naphtalins durch Sublimation bespricht F. Hirsch [2]). Die Sublimationskammer *A* (Fig. 148 S. 490) ist ein,

1) Vgl. Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 73 und 215.
2) Chem. Zeit. 1884 S. 839.



aus einem 30 Centim. starken Mauerwerke aufgeführter, am besten vollkommen freistehender Bau, 5 Meter lang, 3 Meter breit und 3 Meter hoch. Auf dem Mauerwerke ruht ein leichter Dachstuhl, der mit Dachpappe eingedeckt und im Inneren der Kammer verschalt, verrohrt und mit Mörtel verputzt wird. Eine schmiedeeiserne Pfanne *B*, 3 Meter lang, 1 Meter breit und 50 Centim. tief, wird über das Schutz- bezieh. Gittergewölbe *C* so eingemauert, dass die Feuergase aus dem Heizraume

Fig. 148.



durch *D*, unterhalb des Gittergewölbes, nach rückwärts streichen, dort in die um die Sublimationspfanne *B* herumführenden Füchse *E* aufsteigen, um sodann durch die Esse zu entweichen. Die um ihre Achse *G* drehbare, mit Eisenblech von innen und aussen beschlagene Holzthür *F* braucht während des Sublimirens nur mit Lehm verkittet zu werden. Das Füllen und Entleeren der Pfanne geht bei gehobener Thür sehr rasch und ohne Verunreinigung der Sublimationskammer von statten. Zwei oberhalb der Pfanne angebrachte, mit Eisenblech beschlagene Holzdeckel *H* sind leicht auszuheben und ruhen auf Eisenspangen, welche in den beiden, die Thür *F* abschliessenden Seitenmauern befestigt sind. Wie bei der Destillation die Dephlegmatoren, wirken hier diese beiden Deckel, indem sich die von den Naphtalindämpfen mitgerissenen Dämpfe der schwerer siedenden Theeröle an den Flächen condensiren und in die Pfanne zurückfliessen. Die gleichfalls mit Eisenblech beschlagene Holzthür *J* kann beim Ausräumen des Naphtalins aus der Kammer ausgehoben werden; während des Betriebes wird die Thür auch nur mit Lehm verdichtet. An dem eisernen 8 Centim. starken Luftrohr *L*, welches im Innern der Kammer etwa 10 Centim. über den Verputz vorsteht und über das Dach um etwa 50 Centim. hinausragt, hängt die Schale *M*, welche zum Auffangen des sich im Luftrohre condensirenden Wassers dient. — Die Reinigung des Naphtalins wird auf folgende Weise vorgenommen. Nachdem das Creosotöl erkaltet und das Naphtalin auskrystal-

lisirt ist, wird das Oel mittels Handpumpen auf Fässer gebracht und das vom Oele getrennte Rohnaphtalin in Körben zum Abtropfen über grosse Fässer gehängt. In 2 bis 3 Tagen ist das rohe Naphtalin schon so weit trocken, dass es der erstmaligen Sublimation unterworfen werden kann. Die Pfanne wird mit Rohnaphtalin gefüllt und etwa 3 bis 4 Proc. Kalkhydrat zugesetzt, sodann werden die Thüren mit Lehm verdichtet und in der Feuerung vorerst ein starkes, sobald aber die Sublimation begonnen hat, nur ein ganz schwaches, gleichmässiges Feuer unterhalten. In der Thür *F* bringt man ein kleines Loch so an, dass man mit einem Eisenstabe stets die Höhe und die Qualität des noch in der Pfanne befindlichen Naphtalins prüfen kann. Das Loch wird selbstverständlich durch einen Kork stets verschlossen gehalten. Die Sublimation kann Tag und Nacht betrieben, oder auch Nachts unterlassen werden. In 2,5 bis 3 Tagen wird, wenn man nur Tags über geheizt hat, die Pfanne bis auf 6 bis 8 Centim. leer sein. Nun prüft man öfter mit dem Eisenstabe und wenn man merkt, dass das Naphtalin auf dem Eisen nicht mehr ganz erstarrt, wird das Heizen unterbrochen, weil sich in der Pfanne nur noch schwere Theeröle befinden. Die Pfanne wird sodann vom Rückstande entleert, frisch gefüllt und wieder weiter sublimirt. Hat man 2 bis 3 Pfannen abgetrieben, so wird auch das sublimirte Naphtalin aus der Kammer geräumt. Das einfach sublimirte Naphtalin wird in einem offenen gusseisernen Kessel, welcher mit einem Ablaufrohre versehen ist, geschmolzen und mit 20-proc. Lauge von 18° Bé. gut gemischt, die Lauge wird abgelassen und dem flüssigen Naphtalin 6 Proc. Schwefelsäure von 66° Bé. zugesetzt. Nachdem, je nach der Grösse des Kessels, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde fleissig gerührt wurde, überlässt man das Naphtalin der Ruhe und zieht nach einer Stunde die Säure ab. Darauf wird das Naphtalin noch mit heissem Wasser behufs Beseitigung der Säurereste 2 Mal gewaschen und schliesslich von dem obenauf stehenden Wasser abgezogen. Selbstverständlich ist während der ganzen Reinigung der Kessel möglichst regelmässig zu heizen, so dass das flüssige Naphtalin nicht viel über 80° erwärmt wird. Der gusseiserne Kessel wird von der Säure nur unbedeutend angegriffen. Die zur Reinigung des Naphtalins genommene Lauge kann zur Entziehung der Phenole aus leichten Theerölen mit Vortheil nochmals verwendet werden. Das gewaschene Naphtalin wird nun weiter einer nochmaligen Sublimation unterworfen, jedoch nur so lange geheizt, bis 80 Proc. absublimirt sind, was man ja leicht mit einem Messstabe feststellen kann. Das auf diese Weise dargestellte Produkt ist haltbar, weiss und eine für hygienische Zwecke und als Mottenpulver sehr gesuchte Handelswaare.

Ueber das im Theerbenzol vorkommende Thiophen macht V. Meyer[1]) weitere Mittheilungen (vgl. J. 1883. 509). Darnach verwandeln Jod und Quecksilberoxyd das Tiophen schon bei Zimmer-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 787, 1558, 2641, 2778 und 2968.

temperatur in seine Jodsubstitutionsprodukte, so dass man aus rohem, benzolhaltigem Thiophen leicht reines Jodthiophen gewinnt. Auch kann man nach Belieben einfach oder mehrfach substituirte Thiophene darstellen, indem man die Menge des Jodirungsgemisches wechseln lässt. Zur Darstellung der Monojodverbindung werden 50 Grm. Rohthiophen (50- bis 60procentig) mit 75 Grm. Jod versetzt und nun allmählich und ohne Abkühlung so lange gelbes Quecksilberoxyd zugegeben, bis alles Jod gelöst ist. Wenn kein freies Jod mehr vorhanden ist, so wird die Reactionsflüssigkeit durch ein Filter vom Jodquecksilber abgegossen und dieses mehrmals mit Aether ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Vertreibung des Aethers erst auf dem Wasserbad erhitzt und dann fractionirt. Das Jodthiophen bildet ein bei 182° siedendes Oel.

Das aus 25 Grm. Jodthiophen, 20 Grm. normalem Butylbromid und 10 Grm. Natrium erhaltene Butylthiophen, $C_4H_3S.C_4H_9$, zeigt die Laubenheimer'sche Reaction (S. 566) besonders schön. Das in entsprechender Weise hergestellte Methylthiophen oder Thiotolen, $C_4H_3S.CH_3$, gleicht vollständig dem aus Steinkohlentheer isolirten Thiotolen.

Bekanntlich enthält Theertoluol (vgl. J. 1883. 511) Schwefel. Caro hat nun den Schwefelsäureauszug von 2000 Kilogrm. Toluol auf Sulfosäure verarbeiten lassen und aus dieser, durch Destillation ihres Bleisalzes mit Salmiak, die Sulfogruppe abgeschieden. So erhielt er mehrere Kilogramme eines Oeles, welches nach wenigen Rectificationen bei 110° überging. Dasselbe enthält 5 Proc. Schwefel und scheint darnach aus etwa 15 Proc. Methylthiophen und 85 Proc. Toluol zu bestehen. Es besitzt einen intensiven Geruch nach Kohlrüben und zeigt die Laubenheimer'sche Reaction in unvergleichlich intensiverer und schönerer Weise als das gewöhnliche Toluol des Theers. Da auch Xylol und Cumol aus Theer die Laubenheimer'sche Reaction zeigen, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass sich aus ihnen die nächst höheren Homologen des Thiophens werden erhalten lassen. — Nach Claisen gibt Benzol mit Phenylglyoxylsäure und deren Abkömmlingen violettrothe Farbstoffe, welche indessen aus einem Thiophengehalt des angewandten Benzols hervorgehen. Mit Hülfe von Thiophen lassen sich diese Farbstoffe leicht in jeder Menge erhalten. Vermischt man Eisessiglösungen von Phenylglyoxylsäure und Thiophen, fügt vorsichtig concentrirte Schwefelsäure hinzu und giesst nach einigen Stunden in Wasser, so scheiden sich prachtvoll rothe Flocken ab, die abfiltrirt, gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Der neue Farbstoff ergab einen für die Formel $C_{12}H_8SO_2$ stimmenden Schwefelgehalt und entsteht also wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Phenylglyoxylsäure)}}{C_6H_5CO{-}COOH} + \underset{\text{(Thiophen)}}{C_4H_4S} = H_2O + \underset{\text{(Farbstoff)}}{C_{12}H_8SO_2}$$

Derselbe löst sich in Chloroform mit carmoisinrother, in Schwefelsäure mit prachtvoller, tief violettrother Farbe auf. Die schwefelsaure Lösung zeigt beim Erhitzen plötzlich einen Farbenumschlag in ein reines Blau.

— Nach den bisher gesammelten Erfahrungen scheint die Farbstoffbildung durch die folgende Regel beherrscht zu werden: Ketone, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, geben mit Thiophen Farbstoffe, wenn sie die Gruppe CO—CO enthalten. Einfache Ketone aber, oder solche Doppelketone, welche die beiden Carbonylgruppen nicht in unmittelbarer Bindung enthalten, geben keine Farbstoffe. Als Beleg für diese Regel führt Meyer an: Es geben Farbstoffe: Phenylglyoxylsäure und Thiophen (violettroth); Benzil und Thiophen (blau); Phenanthrenchinon und Thiophen (grün); Phenanthrenchinon und Methylthiophen (violett); Alloxan und Thiophen (tiefblau). Dagegen geben keine Farbstoffe: die einfachen Ketone Acetophenon, Benzophenon, Benzoïn; die Doppelketone: Anthrachinon; E. Fischer's Benzoylaceton; ebenso das Benzochinon u. s. w. Für die Regel scheint besonders zu sprechen, dass Benzil und Benzoin sich so durchaus verschieden verhalten; ferner, dass nur das Phenanthrenchinon, das ein Orthodiketon ist, Farbstoffe erzeugt, Anthrachinon dagegen absolut indifferent ist. — Die Intensität der entstehenden Farbstoffe ist selbstredend durch die Natur des mit der CO—CO-Gruppe verbundenen Restes bedingt. Ist derselbe chromogener Natur, z. B. der aromatischen oder der Harnsäuregruppe angehörig, so sind die entstehenden Condensationsprodukte prachtvoll und intensiv gefärbt; ist er ein einfaches Fettradical, so entstehen weniger gefärbte Körper. So erhält man z. B. aus Brenztraubensäure und Tiophen, wenn man dieselben in eisessigsauren Lösungen aufeinander wirken lässt, ein wenig schön gefärbtes, violettes Condensationsprodukt (vgl. S. 566).

Die Kreosotölfabrikanten bezeichnen meist die Gesammtmenge der in einem Kreosotöle enthaltenen sauren Oele als den Phenolgehalt desselben. Kleinert[1]) findet nun aber, dass die sauren Oele der käuflichen Kreosotöle grösstentheils erst über 200° sieden und sich dennoch gegen Brom wie Phenol verhalten. Wenn man daher in einem Kreosotöle nach der Methode von Koppeschaar das Phenol bestimmt, so kommt die grösste Procentmenge nicht auf das Phenol, sondern auf andere, in den sauren Oelen enthaltene und im Wasser lösliche Stoffe von höherem Siedepunkte als der des Phenoles.

P. Ebell[2]) untersuchte das Rothwerden der Karbolsäure. Nach seinen Versuchen enthält die englische krystallisirte rohe Karbolsäure Stoffe, welche, an sich flüchtig und farblos, unter der Einwirkung von Licht, weniger von Wärme und Luft, in rothe und gelbbraune nicht flüchtige Verbindungen übergehen. Die rothfärbende Verbindung geht vorwiegend mit den ersten Antheilen an Karbolsäure bei der Destillation, die gelbfärbende mit den letzten Destillationsprodukten über. Die Farbstoff liefernden Verbindungen gehen bei theilweiser Krystallisation nicht in die Karbolsäurekrystalle hinein, abgesehen von einigen mecha-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 1.
2) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 17.

nisch umschlossenen Partien, sondern concentriren sich in den Mutterlaugen. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, werden dagegen von angesäuertem Wasser, speciell mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetztem, ausgezogen. Die Verbindungen sind unlöslich in Benzin. Oxydationsmittel bei direkter Einwirkung während der Destillation verändern die den rothen Farbstoff liefernde Verbindung, die den gelben liefernde scheint dagegen weniger beeinflusst zu werden. Oxydationsmittel in wässeriger Lösung bei Gegenwart freier Schwefelsäure verändern die Farbstoff liefernden Verbindungen. Die Oxydationsprodukte sind scheinbar leichter löslich in Wasser, als die ursprünglichen Substanzen, während sie ihre Flüchtigkeit einbüssen oder aber erst mit den schwerer siedenden Theilen der Karbolsäure in geringen Mengen übergehen. Ein Metallgehalt konnte in allen aus Glas destillirten Proben, die zum Theil sich recht stark färbten, nicht festgestellt werden. — Abgesehen von der Qualität der zunächst durch Destillation aus einem passenden Kolonnenapparat gereinigten Rohsäure wird eine wiederholte Scheidung durch Krystallisation und nachfolgende Destillation der Krystalle zu empfehlen sein. Kann man die farbstoffhaltigen Mutterlaugen nicht wieder in den Betrieb zurückgelangen lassen, oder lassen sich dieselben nicht preiswerth als sogenannte 100procentige flüssige Karbolsäure verwerthen, so wird es sich empfehlen, eine Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln und Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasser und wiederholtes Nachwaschen eintreten zu lassen. Will man sich mit geringerem Erfolge begnügen und liegt eine starke Verunreinigung der Rohsäure nicht vor, so genügt es, dem Retorteninhalt direkt etwas Mennige mit geringen Mengen von Natriumbicarbonat oder aber etwas Baryumsuperoxyd in feinem Pulver vor der Destillation zuzusetzen (J. 1883. 513).

Zur Prüfung der Karbolsäure empfiehlt Vulpius[1]) dieselbe mit Oel zu mischen. Eine wasserfreie oder nur wenige Procente Wasser enthaltende Karbolsäure nimmt bedeutende, ihr vielfaches eigenes Volumen betragende Mengen Olivenöl ohne Trübung auf. Je mehr Wasser das Phenol enthält, um so geringer ist jener Oelzusatz, welcher ohne Trübung vertragen wird. 4 Vol. einer rohen Karbolsäure, welche nicht viel über 10 Proc. Wasser enthalten, geben mit 4 Th. Olivenöl nach kräftigem Durchschütteln eine klare Mischung, während der Zusatz von einem weiteren Volum Oel starke Trübung veranlasst. Enthält die Säure mehr Wasser, so tritt schon bei geringerem Oelzusatz Trübung ein. Eine rohe Säure mit 10 Proc. Wasser ist natürlich noch keine solche, welche 90 Proc. Phenol enthält, da an letzterem auch die fremden Kohlenwasserstoffe abgerechnet werden müssen.

Löst man nach J. F. Eykman[2]) Phenol in Eisessig und fügt etwas Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine violettrothe Färbung; Thy-

1) Pharm. Zeit. 1884 Nr. 64.
2) Amer. Drugg. 13 S. 85.

mol gibt in derselben Weise eine blaue, Salicylsäure, Menthol, Borneol u. dgl. keine Färbung.

Bei der Oxydation eines Gemenges der 3-isomeren Xylole mit verdünnter Salpetersäure werden nur das Para- und Orthoxylol in die entsprechenden Toluylsäuren verwandelt, Metaxylol wird nicht angegriffen. Beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure bilden nur Meta- und Orthoxylol Sulfosäuren, Paraxylol wird nicht angegriffen. J. Lewinstein[1]) hat nun 100 Kubikcentim. des zu untersuchenden Xylols in einem Kolben mit 40 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 60 Kubikcentim. Wasser 1/2 bis 1 Stunde unter Umschütteln gekocht; das beste Kennzeichen, dass die Zerstörung des Para- und Orthoxylols vollendet ist, erblickt man darin, dass keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Die Säure wird durch einen Scheidetrichter abgelassen, der Kohlenwasserstoff mit Natronlauge gewaschen und mit Dampf übergetrieben. Das Destillat besteht aus Metaxylol und Fettkohlenwasserstoffen. Es wird gemessen und mit 1,5 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure etwa 30 Minuten lang geschüttelt, wodurch Metaxylol in eine Sulfosäure verwandelt wird; die Fettkohlenwasserstoffe bleiben ungelöst. Zur Bestimmung des Paraxylols werden 100 Kubikcentim. des Rohxylols mit 120 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure 1/2 Stunde geschüttelt, dadurch Ortho- und Metaxylol gelöst. Die Schwefelsäure wird entfernt, das gemessene Gemisch von Paraxylol und Fettkohlenwasserstoffen mit gleichen Raumtheilen rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt behandelt; Paraxylol wird gelöst, die Fettkohlenwasserstoffe nicht. Das Orthoxylol ergibt sich schliesslich aus der Differenz gegen 100. Toluol, Aethylbenzol, Cumol u. dgl. sind gegen Salpetersäure und Schwefelsäure zwar auch nicht widerstandsfähig, der Siedepunkt der Rohnaphta gibt indessen immer schon einen guten Anhaltepunkt, ob Toluol zugegen ist. Um ganz sicher zu gehen, ist es indessen räthlich, die Sulfosäuren des Ortho- und Metaxylols in ihre Natronsalze zu verwandeln und dieselben durch Krystallisation zu trennen. Das Orthosalz krystallisirt nach Jacobsen zuerst in grossen Prismen, während das Metasalz leicht lösliche, mikroskopische Schuppen bildet, so dass eine Trennung sehr leicht ist. Wünscht man reines Paraxylol zu erhalten und scheut den Umweg durch die Sulfosäure, so ist folgende Methode sehr geeignet: Das obige Gemisch von Paraffinen und Paraxylol wird mit Dampf destillirt; die erst übergehenden Antheile bestehen aus fast reinem Paraxylol. Man bringt diese in einem Kältegemische zum Erstarren, saugt ab und destillirt die Krystalle. Das unter 138° Uebergehende ist reines Paraxylol. — In obiger Weise untersuchte Theerxylole ergaben folgende Resultate: (s. Tabelle S. 496).

Die Fettkohlenwasserstoffe sieden zwischen 145 bis 151° und haben 0,7407 spec. Gew. Diese Versuche zeigen, dass der Siedepunkt kein Kennzeichen für die Reinheit des Produktes ist. Die Probe Nr. 10 war

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 444.

Nr.	Ursprung	Spec. Gew. 19°	Siedepunkt. Thermometer in Flüssigkeit	Metaxylol Proc.	Paraxylol Proc.	Orthoxylol Proc.	Fettkohlenwasserstoffe Proc.
1	Englisch	0,8629	134 bis 140	87	6	4	3
2	„	—	140 „ 143	87	4	6	3
3	„	—	141 „ 145	83	5	7	5
4	„	0,866	138 „ 141	79	3	15	3
5	Schottisch . . .	0,8574	134 „ 140	72	8	12	8
6	„ . . .	—	139 „ 141	70	5	15	10
7	Mischung von Englisch u. Schottisch	0,8605	134 „ 141	81	10	3	6
8	Desgleichen . . .	—	136 „ 142	86	6	4	4
9	Desgleichen . . .	0,8613	136 „ 141	86	6	2	6
10	Desgleichen . . .	—	140 „ 141	86	3	5	6
11	Desgleichen . . .	0,8600	136 „ 142	85	6	3	6
12	Gasxylol	—	138 „ 144	47	8	13 ungefähr	26

als reines Metaxylol mit dem doppelten Preise bezahlt, während die Analyse keine Vorzüge vor den innerhalb 7° destillirenden Produkten erkennen liess [1]).

A. Reuter [2]) hält diese Bestimmung der drei Xylole des Steinkohlentheeres für nicht genau, da durch diese Salpetersäure auch das Metaxylol angegriffen wird. Er kann dagegen eine Salpetersäure von der angegebenen Concentration direkt zur Darstellung der Metatoluylsäure empfehlen. Die Ausbeute ist befriedigend und man umgeht das lästige Arbeiten mit Salpetersäure bei 130 bis 150°, wie es von Ador und Rilliet [3]) ausgeführt wird. Aus gereinigtem metaxylolsulfosaurem Natron dargestelltes Metaxylol kocht man mehrere Stunden mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (2 Vol. Säure vom spec. Gew. 1,4 mit 3 Vol. Wasser verdünnt). Man bläst den unangegriffenen Kohlenwasserstoff im Dampfstrom ab, bis der Kolbenrückstand schwerer als Wasser ist. Reinigt man nun in bekannter Weise den Kohlenwasserstoff von mitgerissenen Nitroprodukten und Säuren, welche freilich schon grösstentheils Metaxylolprodukte sind, so erhält man leicht ein innerhalb eines Grades siedendes Metaxylol. Dies wurde nun mit Salpetersäure von oben erwähnter Concentration behandelt, das oben stehende Oel im Dampfstrom destillirt, bis der Rückstand schwerer als Wasser, das Uebergegangene wieder mit der ursprünglichen Salpetersäure, welche wieder auf die alte Concentration gebracht war, behandelt. Wenige Operationen genügten, 1 Kilogrm. Metaxylol in eine fast ganz erstarrende Masse zu verwandeln. Soda entzieht der-

1) Vgl. Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 77.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2028.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1879 S. 2300.

selben eine grosse Menge Säure; das bleibende Oel gibt an saures schwefligsaures Natrium einen Aldehyd ab. Reducirt gibt es sehr wenig Xylidin neben nicht weiter untersuchtem Oel, anscheinend Tolylalkohol. Die von Nitroprodukten befreite, ins Kalksalz übergeführte Säure schied sich daraus körnig aus, zeigte den Schmelzpunkt 108°. Es ist eine durch einmaliges Ueberführen ins Kalksalz auf den Schmelzpunkt 110,5° zu bringende Metatoluylsäure. Hieraus folgt, dass durch sehr verdünnte Salpetersäure die Isomeren aus Metaxylol nicht vollständig entfernt werden, concentrirtere Salpetersäure aber Metaxylol, wenn auch langsamer als die beiden anderen Xylole, angreift. Aehnlich verhält sich in Bezug auf Trennung der Xylole concentrirte Schwefelsäure. Paraxylol wird schon von gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn auch bedeutend schwerer als seine Isomeren, angegriffen. Ein Gehalt der Rohxylole an Xylolparaffin erhöht die Widerstandsfähigkeit auch der Isomeren ganz erheblich, trotzdem wurde Paraxylol kiloweise mit Anwendung gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten. Freilich lassen sich die letzten Mengen Paraxylol, immer noch begleitet von geringen Mengen der Isomeren, dem Xylolparaffin nur mit einem grossen Ueberschuss rauchender Schwefelsäure vollständig entziehen.

Werden nach J. Effront[1]) salzsaures o-Toluidin und Isobutylalkohol mehrstündig auf 280 bis 290° erhitzt, so entsteht in grosser Ausbeute eine isobutylirte primäre Base, also ein Isobutyl-o-Amidotoluol, $C_4H_9.C_7H_6.NH_2$. Dieses Amin ist ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches bei 243° siedet und gut charakterisirte Salze bildet. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz, $C_{11}H_{17}N.HCl$ bezieh. $(C_{11}H_{17}N)_2.H_2SO_4$, krystallisiren in Nadeln; ersteres löst sich in kaltem Wasser reichlich, letzteres nur wenig auf. Auch das Oxalat bildet nadelige Krystalle und wird von Aether leicht gelöst. Das Acetylderivat, $C_{11}H_{15}NH.C_2H_3O$, krystallisirt in weissgrauen, glänzenden Blättern, löst sich leicht in Weingeist und so gut wie gar nicht in Wasser. Es schmilzt bei 162°, die Benzoylverbindung, $C_{11}H_{15}NH.C_7H_5O$, bei 168°. Dieses Isobutylamidotoluol ist daher verschieden von dem isomeren Amin, welches Erhardt aus o-Toluidin mit Isobutylalkohol und Chlorzink erhalten hat.

Die Oxydation von p-Toluidin besprechen eingehend H. Klinger und R. Pitschke[2]).

Als Reagens auf Aldehyde und Ketone empfiehlt E. Fischer[3]) das Phenylhydrazin (S. 504). Da die Vereinigung derselben am besten in schwach essigsaurer Lösung vor sich geht, so verwendet man eine Lösung von reinem salzsaurem Phenylhydrazin, welches mit einem Ueberschusse von essigsaurem Natron versetzt ist. Bei den meisten Ketonen und Aldehyden, selbst wenn dieselben in Wasser schwer löslich

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2317.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2439.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 661; 1884 S. 572.

sind, kann man in wässeriger Lösung arbeiten. Bei den unlöslichen aromatischen Substanzen ist es manchmal förderlich, Alkohol zuzusetzen. Das Hydrazinsalz, von dessen Reinheit das Gelingen der Reaction wesentlich abhängt, wird auf folgende Weise gewonnen: Die durch Destillation vom Ammoniak befreite Base wird in 10 Th. Alkohol gelöst, mit concentrirter Salzsäure neutralisirt, die abgeschiedene Krystallmasse filtrirt und bis zur gänzlichen Entfärbung mit Alkohol und Aether gewaschen. Das auf dem Wasserbade getrocknete Salz ist blendend weiss, völlig rein und hält sich in verschlossenen Gefässen ganz unverändert. Für den Gebrauch wird dasselbe am besten jedesmal frisch zusammen mit der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge krystallisirten essigsauren Natrons in 8 bis 10 Th. Wasser gelöst. Diese farblose Lösung dient als Reagens. Ist das gesuchte Keton oder Aldehyd in Wasser gelöst, so fügt man in der Kälte das Reagens im Ueberschusse zu; je nach der Concentration scheidet sich das Condensationsprodukt sofort oder nach einiger Zeit als öliger oder krystallinischer Niederschlag ab. Freie Mineralsäuren, welche die Reaction verzögern oder ganz verhindern können, müssen zuvor durch Natronlauge oder Soda neutralisirt werden. Besonders schädlich ist die Anwesenheit von Salpetrigsäure, welche mit dem Hydrazin Diazobenzolimid und andere ölige Produkte erzeugt. Man kann dieselbe jedoch leicht vor dem Versuche durch Zusatz von Harnstoff zerstören. Bei manchen complicirten Ketonen und Aldehyden, z. B. den Zuckerarten, wirkt das Hydrazin in der Kälte zu langsam. In solchen Fällen erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Auch bei den aromatischen Ketonen erfolgt in der Regel die Vereinigung mit dem Hydrazin viel leichter und glatter in der Wärme. Ist das Condensationsprodukt fest, so genügt meistens eine Schmelzpunktbestimmung, um dasselbe festzustellen und damit zugleich die Natur des gesuchten Aldehydes oder Ketones zu bestimmen. — Acet-, Propyl-, Butyl-, Valeraldehyd und Oenanthol, in Wasser gelöst oder suspendirt, geben mit dem Reagens sofort farblose, nicht krystallinische Oele. Furfurol gibt auch in sehr verdünnten Lösungen sofort ein gelbliches Oel, welches bald erstarrt. Wird dasselbe abfiltrirt und in wenig Aether gelöst, so scheiden sich auf Zusatz von Ligroin farblose Blättchen ab, welche im Vacuum getrocknet bei 97 bis 98° schmelzen und die Zusammensetzung $C_6H_5.N_2H.C_5H_4O$ haben. Eine Lösung von 1 Th. Bittermandelöl in 2000 Th. Wasser gibt mit Hydrazin augenblicklich eine starke weisse Trübung und beim Umschütteln entsteht ein dicker, weisser, flockiger Niederschlag. Zimmtaldehyd, in Wasser suspendirt oder in verdünntem Alkohol gelöst, gibt mit der Hydrazinlösung einen krystallinischen weissen Niederschlag von $C_6H_5N_2H(CH)_3C_6H_5$, welcher bei 168° schmilzt. Die Probe ist sehr empfindlich und sicher. Schüttelt man in Wasser suspendirten Salicylaldehyd mit einem Ueberschusse der Hydranzinlösung, so verwandelt er sich nach kurzer Zeit in eine gelbliche feste Masse, welche aus Alkohol in farblosen, bei 142° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Aehnlich verhalten sich Cuminol, Anis-

aldehyd und Paraoxybenzaldehyd. Glyoxal gibt einen krystallinischen gelben Niederschlag. — Die in Wasser löslichen Ketone der Fettreihe geben mit der erwähnten Hydrazinlösung in nicht zu verdünnter Lösung sofort ölige Condensationsprodukte, welche nicht erstarren und sich deshalb zur Nachweisung der einzelnen Ketone nicht eignen. Die Verbindungen können aber leicht durch Erwärmen mit Säuren in Hydrazin und Keton gespalten werden und man wird vielleicht in einzelnen Fällen die Unlöslichkeit der Hydranzinderivate zur Abscheidung von Ketonen aus wässerigen Lösungen oder zur Trennung von anderen indifferenten Substanzen mit Vortheil benutzen können. Dagegen gibt Acetophenon beim Schütteln mit Hydrazinlösung eine gelbliche krystallinische Masse, welche aus Alkohol in bei 150° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Benzylidenaceton erstarrt sehr schwierig, wenn es nur geringe Beimengungen enthält, und die Reinigung durch Destillation ist bei kleinen Mengen immerhin umständlich. Dagegen gelingt die Hydrazinprobe ausserordentlich leicht und ist wohl das bequemste Mittel, den Körper rasch und sicher zu erkennen. Schüttelt man das ölige Keton mit einem Ueberschusse der Hydranzinlösung in gelinder Wärme, so verwandelt es sich nach kurzer Zeit in eine feste Masse; Zusatz von wenig Alkohol befördert die Reaction. Aus Alkohol krystallisirt die gebildete Verbindung $C_6H_5(CH)_2CH_3.C.N_2H.C_5H_5$ in gelben, bei 157° schmelzenden Blättchen. Benzophenon gibt die bei 137° schmelzende Verbindung $C_6H_5.N_2H.C(C_6H_5)_2$, Isatin bei 210° schmelzende, gelbrothe Nadeln von $C_{14}H_{11}N_{3}O$. — Keton- und Aldehydsäuren, z. B. Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, vereinigen sich besonders leicht schon in der Kälte mit dem Phenylhydrazin, sowohl in essigsaurer, als schwach salzsaurer Lösung, und die Produkte fallen wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser meist nach kurzer Zeit als gelbe, krystallinische Niederschläge aus.

Erhitzt man nach K. E. Schulze[1]) zur Bestimmung der Halogene in den Seitenketten aromatischer Verbindungen Benzylchlorid, Benzalchlorid, β-Naphtylchlorid und Bromid mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat zum Sieden, so scheidet sich Halogensilber quantitativ ab. Zur Ausführung der Analyse übergiesst man in einem Kölbchen die Probe mit einem Ueberschusse von heiss gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung, verbindet das Kölbchen mit einem Rückflusskühler, doch mit der Vorsicht, dass das Rohr tief genug in den Kolbenhals reicht, um die Dämpfe am Erreichen des Stopfens zu hindern, und erhitzt nun während 5 Minuten zum Sieden. Noch zweckmässiger dürfte die Anwendung einer kleinen Druckflasche mit gut eingeschliffenem Stopfen sein. Vorher hat man einen Platintiegel mit fein durchlochtem Boden, über den man nach bekanntem Verfahren eine dünne Asbestschicht ausgebreitet hat, geglüht und gewogen. Man befestigt nun den Tiegel mittels Gummikappe in einem Trichter,

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1675.

der seinerseits auf einer Saugflasche sitzt. Während man die Pumpe saugen lässt, befeuchtet man den Asbest mit Alkohol und spült dann den Kölbcheninhalt in den Tiegel. Das Halogensilber wäscht man mehrfach mit Alkohol aus, um die gebildeten wasserunlöslichen Nebenprodukte zu entfernen, darauf mit heissem etwas Salpetersäure haltigem Wasser und schliesslich wieder mit Alkohol, wodurch man es so trocken erhält, dass man nach wenig Minuten dauerndem Anwärmen über freier Flamme sofort zum gelinden Glühen erhitzen kann. Die Ausführung der ganzen Analyse nimmt höchstens eine halbe Stunde in Anspruch. Diese Form der Halogenbestimmung hat den Vortheil, dass die am aromatischen Kerne gebundenen Halogene nicht in Wirkung treten, was bei der Werthbestimmung von Benzyl- und Benzalchlorid von Wichtigkeit ist. Ausserdem wird das Halogensilber nicht durch Nitroverbindungen verunreinigt, wie bei dem Verfahren von Carius.

Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen. A. Goldberg[1]) hat gefunden, dass man durch Erhitzen mit einem Gemenge von Natronkalk, Zinnsulfür und Schwefel nur einen Theil des Stickstoffes der Nitrate in Ammoniak überführen kann. Für Nitroverbindungen, z. B. Nitrobenzol, wurden aber befriedigende Zahlen erhalten, wenn die Röhren so beschickt waren, dass sich hinten eine etwa 5 Centim. lange Schicht grober Natronkalk befindet; dann folgt eine 15 bis 20 Centim. lange Schicht eines Gemenges aus 100 Th. Natronkalk, 100 Th. Zinnsulfür und 20 Th. Schwefel, in welchem Gemische die fein gepulverte Substanz möglichst gleichmässig vertheilt wird, darauf eine 5 bis 10 Centim. lange Schicht des Gemenges und vorn wieder grober Natronkalk. Das gebildete Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytlauge zurücktitrirt. Es ist darauf zu achten, dass vorn eine 15 bis 20 Centim. lange Schicht Natronkalk bereits glüht, bevor unter der Substanz angewärmt wird; unter dem Bajonette ist von Anfang an zu erhitzen, um eine Destillation organischer Substanz nach hinten zu vermeiden. Die Verbrennung kann in einer Stunde beendigt sein. Zum Schlusse wurde stets noch etwa 1 Liter Luft durch Rohr und Vorlage gesaugt. Vor dem Titriren wurde schwach erwärmt, um etwa gelösten Schwefelwasserstoff zu verjagen. Für Azoverbindungen muss ein mindestens 60 Centim. langes Verbrennungsrohr genommen werden. Noch ziemlich stabile Diazoverbindungen, z. B. Diazosalicylsäure und Paradiazobenzolsulfonsäure (aus Sulfanilinsäure dargestellt), lieferten bei der Verbrennung mit dem Reductionsgemische entweder kein oder nur geringe, einige Zehntelprocent nicht übersteigende Mengen Ammoniak. Diazoverbindungen verhalten sich also auch in dieser Beziehung vollkommen verschieden von den Azoverbindungen und dürfte zugleich damit bewiesen sein, dass der nach der Verpuffung der Diazoverbindungen bleibende voluminöse Rückstand von Stickstoff frei ist.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 2546.

G. Lunge[1]) untersuchte die Titrirung von aromatischen Aminen. Bekanntlich wird Lackmustinctur von Anilin und seinen Homologen nicht verändert, durch Anilinsalze aber geröthet, und es sind keine Versuche bekannt, diese Basen mit anderen Indicatoren zu titriren. Im geraden Gegentheile hat Mentschutkin[2]) gezeigt, dass in den Salzen des Anilins, sowohl in wässeriger, als in alkoholischer Lösung, die Säure durch Kali, Natron, Baryt und Ammonik bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator genau titrirt werden kann, als ob gar kein Anilin vorhanden wäre. Ganz anders aber verhält es sich, wenn man Methylorange als Indicator anwendet. Für dieses sind Anilinsalze neutral und das Anilin selbst zeigt die Reaction der Basen. Ganz ebenso verhalten sich Ortho- und Paratoluidin, Xylidin, Meta- und Paraphenylendiamin und gewiss viele andere aromatische Amine. Lunge hat viele Versuche mit diesen angestellt in der Hoffnung, durch Titriren von wasserfreien Anilinölen des Handels in diesen den Gehalt von Anilin und Toluidinen nachweisen zu können, unter Benutzung der Verschiedenheiten in den Molekulargewichten. Dies wäre eine höchst willkomme Ergänzung zu der gewöhnlichen Prüfung durch fractionirte Destillation und, wenn die Endreaction scharf genug ist, entschieden der letzteren weit vorzuziehen. Freilich muss man bedenken, dass eine geringe Differenz in der verbrauchten Normalsäure (1 Kubikcentim. = 0,093 Grm. Anilin oder = 0,107 Grm. Toluidin) schon auf grosse Differenzen im Verhältnisse der Amine führen muss. Mithin ist hier nur eine Titrirung brauchbar, welche ganz scharfe Resultate liefert, und solche erlangt man leider mit Methylorange nicht. Reines Anilin zeigt z. B. in wässeriger Lösung den Farbenübergang in Orange mit ganz schwach röthlichem Stiche bei 90 bis 92 Proc., denjenigen in entschiedenes Rosa bei 92 bis 94 Proc. der der Theorie nach nöthigen Säuremenge. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man zur Lösung ein wenig (etwa 25 Proc.) Alkohol dem Wasser beimengt; bei mehr Alkohol werden die Uebergänge ganz unsicher und bei Anwendung von lauter Alkohol zur Lösung tritt gar keine Veränderung des Orange in Roth selbst bei grossem Säureüberschusse ein. Ganz ähnliche Resultate wie Anilin gab Orthotoluidin, doch war der Farbenübergang hier noch allmählicher; bei Paratoluidin dagegen (aufgelöst in 25 Proc. Alkohol) war der Farbenübergang sehr scharf und das Resultat zeigte 97 bis 99 Proc. der Theorie an. Diese Versuche zeigen, dass man wohl sehr kleine Mengen von Anilin neben Ammoniak noch genügend genau mittels Methylorange wird titriren können, dass aber an eine quantitative Unterscheidung von Anilin und Toluidin u. dergl, auf diesem Wege nicht zu denken ist. Chinolin zeigt ziemlich scharfen Uebergang und die genauesten Resultate (vgl. S. 324).

Als nach P. Julius[3]) eine heiss gesättigte Lösung von Benzidin

---

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 40.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 315.
3) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 193.

mit einer Lösung von Kaliumbichromat versetzt wurde, entstand sofort ein sehr voluminöser, tiefblauer, aus verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag der Verbindung $C_{12}H_8(NH_2)_2H_2CrO_4$, welcher in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Empfindlichkeit dieser Reaction. 0,0286 Grm. Benzidin wurden in 300 Kubikcentim. Wasser gelöst und gaben in dieser Verdünnung, mit einer concentrirten Kaliumbichromatlösung versetzt, einen so kräftigen Niederschlag, dass die Flüssigkeit undurchsichtig erschien; selbst in einer Lösung von 0,0220 Grm. Benzidin in 1 Liter Wasser (also 1 : 50000) entstand noch ein deutlicher Niederschlag, wenn man die Flüssigkeit vorher erwärmte. Das mit dem Benzin isomere Diphenylin gibt selbst in der ausserordentlich verdünnten Lösung, welche durch Kochen desselben mit Wasser erhältlich ist, dieselbe Reaction.

Nach R. Anschütz[1]) hat man vier Arten der Condensation bei Kohlenwasserstoffsynthesen aus Benzol und Halogenabkömmlingen von Fettkohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid zu unterscheiden: 1. Solche Condensationen, bei denen Halogenatome in einem Molekül eines halogensubstituirten Fettkohlenwasserstoffs durch Phenyl ersetzt werden. 2. Solche, bei denen in zwei oder mehr als zwei Molekülen eines monohalogensubstituirten Fettkohlenwasserstoffs die Halogenatome durch Phenylen oder einen mehr als zweiwerthigen Benzolrest substituirt werden. Anders ausgedrückt: Solche, bei denen mehr als ein Wasserstoffatom desselben Benzolmoleküls durch Alkyl-Gruppen substituirt wird. 3. Solche, bei denen zwei Phenylen-Gruppen mit denselben zwei unter einander verbundenen Kohlenstoffatomen vereinigt werden und 4. Solche, bei den zwei Phenylen-Gruppen mit denselben zwei nicht unter einander verbundenen Kohlenstoffatomen vereinigt werden.

R. Anschütz[2]) empfiehlt die Verwendung entwässerter Oxalsäure als Condensationsmittel. (Im Grossbetrieb schon seit Jahren eingeführt.) Erhitzt man in einem dickwandigen Reagensrohr, welches sich in einem Paraffinbade befindet, eine Lösung von 5 Grm. Benzaldehyd in 11,5 Grm. Dimethylanilin zwei Stunden auf 110° (Temperatur des Bades), so findet keine Veränderung statt. Setzt man dagegen 7,5 Grm. entwässerte, gepulverte Oxalsäure zu und erhitzt die gleiche Zeit auf dieselbe Temperatur unter beständigem Umrühren, so entsteht fast quantitativ Leukomalachitgrün. 7 Grm. Resorcin, 5 Grm. Phtalsäureanhydrid und 3,5 Grm. Oxalsäure gaben nach 10stündigem Erhitzen auf 110 bis 117° 2,3 Grm. Fluoresceïn. — Derselbe[3]) gibt Beiträge zur Kenntniss des Chrysanilins.

Nach A. Rosenstiehl und Gerber[4]) sind theoretisch 80 verschiedene Rosaniline denkbar (vgl. J. 1882. 542).

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 169.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1078.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 433.
4) Compt. rend. 98 S. 433.

Lässt man nach A. Destrem[1]) durch Benzol Inductionsfunken hindurchschlagen, so scheidet sich Kohle ab und es entwickelt sich Acetylen und Wasserstoff; Anilin gibt ausserdem Blausäure (s. Elektricität).

T. Sandmeyer[2]) hat folgendes Verfahren zur Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor in aromatischen Verbindungen ausgearbeitet. Man bringt in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 150 Grm. einer 10procentigen Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, erhitzt bis fast zum Kochen und lässt nun aus einem Scheidetrichter unter starkem Schütteln eine Lösung von Diazobenzolchlorid langsam einfliessen. Diese letztere wurde bereitet durch Lösen von 30 Grm. Anilin in 67 Grm., mit 200 Grm. Wasser verdünnter Salzsäure (von 1,17 spec. Gew.) und allmählichen Zusatz von 23 Grm. Natriumnitrit, gelöst in 60 Grm. Wasser, unter Kühlung. Jeder Tropfen der Diazobenzollösung erzeugt beim Zusammentreffen mit der Kupferlösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, welcher sich aber sogleich unter Stickstoffentwickelung und Abgabe von Oel zersetzt. Durch Destilliren mit Wasserdampf und Fractioniren wurden 26 Grm. reines Chlorbenzol erhalten. Metamidobenzoësäure gibt in entsprechender Weise Chlorbenzoësäure. Die erforderliche Kupferlösung kann man dadurch erhalten, dass man 25 Th. krystallisirten Kupfervitriol und 12 Th. Kochsalz mit 50 Th. Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich Alles umgesetzt hat, dann 100 Th. concentrirte Salzäure und 13 Th. Kupferspäne zusetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange kocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Nun setzt man noch so viel concentrirte Salzsäure zu, dass Alles zusammen 203,6 Th. ausmacht. Da vom zugesetzten Kupfer nur 6,4 Th. in Lösung gehen, hat man also im Ganzen 197 Th. einer Lösung, die 19,7 Th., d. ist 0,1 Molekulargewicht wasserfreies Kupferchlorür enthält.

K. Buch[3]) untersuchte die Ueberführung von Phenolen in Amine. Benzolphenol und *p*-Toluidin oder *p*-Kresol und Anilin liefern, wenn sie mit Chlorzink auf 260 bis 300° erhitzt werden, Phenyl-*p*-tolylamin:

$$C_6H_5 \,.\, NH_2 + C_7H_7 \,.\, OH = (C_6H_5 \,.\, C_7H_7)NH + H_2O,$$
$$C_6H_5 \,.\, OH + C_7H_7 \,.\, NH_2 = (C_6H_5 \,.\, C_7H_7)NH + H_2O.$$

Auch beim Erhitzen von Benzolphenol und *p*-Toluidin mit Chlorcalcium bis 300° bildete sich Phenyl-*p*-tolylamin, aber in nur sehr geringer Menge. Ausgiebiger entstand das gemischte secundäre Amin bei der Einwirkung von dreifach Chlorantimon auf ein Gemenge von Anilin und *p*-Kresol. Daneben trat auch Diphenylamin auf und wurde metallisches Antimon erhalten. Das gemischte secundäre Amin entspringt offenbar der Wechselwirkung von Anilin und *p*-Kresol, das Diphenyl-

1) Compt. rend. 99 S. 138.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1633.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2634.

amin aber derjenigen des Anilins mit seiner Salzsäureverbindung. Beim Erhitzen von *p*-Toluidin und Benzolphenol mit Phosphorsäureanhydrid erhielt man kein Phenyltolylamin, sondern nur Ditolylamin. Durch Chlorzinkammoniak, beim anhaltenden Erhitzen auf 300° und höher, wurde *p*-Kresol in *p*-Toluidin verwandelt, andererseits entstand Di-*p*-tolyloxyd. Das Oxyd krystallisirt in seidenglänzenden Blättchen oder Nadeln, löst sich ziemlich spärlich in Weingeist, schmilzt bei 165° und ist verhältnissmässig leicht flüchtig.

P. Spindler[1]) macht Mittheilungen über den Nitrirungsprocess der Benzolabkömmlinge.

Werden nach J. Effront[2]) salzsaures o-Toluidin und Isobutylalkohol mehrstündig auf 280 bis 290° erhitzt, so entsteht in grosser Ausbeute eine isobutylirte primäre Base, also ein Isobutyl-o-Amidotoluol, $C_4H_9.C_7H_6.NH_2$. Dieses Amin ist ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes Oel, welches bei 243° siedet und gut charakterisirte Salze bildet. Das salzsaure und das schwefelsaure Salz $C_{11}H_{17}N.HCl$ bezieh. $(C_{11}H_{17}N)_2.H_2SO_4$, krystallisiren in Nadeln; ersteres löst sich in kaltem Wasser reichlich, letzteres nur wenig auf. Auch das Oxalat bildet nadelige Krystalle und wird von Aether leicht gelöst. Das Acetylderivat, $C_{11}H_{15}NH.C_2H_3O$, krystallisirt in weissgrauen, glänzenden Blättern, löst sich leicht in Weingeist und so gut wie gar nicht in Wasser. Es schmilzt bei 162°, die Benzoylverbindung, $C_{11}H_{15}NH.C_7H_5O$, bei 168°. Dieses Isobutylamidotoluol ist daher verschieden von dem isomeren Amin, welches Erhardt aus o-Toluidin mit Isobutylalkohol und Chlorzink erhalten hat.

Nach V. Meyer und M. T. Lecco[3]) lässt sich salzsaures Phenylhydrazin leicht durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Diazobenzolchlorid darstellen:

$$C_6H_5N.N.Cl + 3HCl + 2SnCl_2 = 2SnCl_4 + C_6H_5NH.NH_2.$$

Man löst 10 Grm. Anilin in 200 Grm. Salzsäure, kühlt gut und setzt nach und nach eine Lösung von 7,5 Grm. Natriumnitrit in 50 Kubikcentim. Wasser hinzu, dann eine Lösung von 45 Grm. Zinnchlorür in 45 Grm. Salzsäure. Die Bildung des salzsauren Phenylhydrazins erfolgt fast augenblicklich und nach ganz kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin. Aus dem so gewonnenen Salze lässt sich durch Auflösen in Wasser, Versetzen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether direkt die leicht schmelzbare Base in Krystallen erhalten (vgl. S. 497).

Nach Angabe der Chemischen Fabrik auf Aktien vormals E. Schering in Berlin (D. R. P. Nr. 28985) bildet sich beim Erhitzen von Diphenylcarbonat mit Phenolnatrium, entgegen der Angabe von Hentschel (J. 1883. 517) neben freiem Phenol und Diphenyläther basisch salicylsaures Natrium. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

1) Liebig's Annal. 224 S. 283.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2317.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2976.

$$OC_6H_5.CO.OC_6H_5 + 2C_6H_5ONa = C_6H_4.ONa.COO.Na + C_6H_5OC_6H_5 + C_6H_5OH.$$

Zur Gewinnung von Salicylsäure nach dieser Reaction erhitzt man 50 Kilogrm. Diphenylcarbonat und 54 Kilogrm. Phenolnatrium in einem mit Rührwerk versehenen Gefässe etwa 6 Stunden lang auf 160 bis 170° und scheidet aus dem erhaltenen Produkte die Salicylsäure in bekannter Weise ab. Statt des Phenolnatriums können auch Salze anderer Phenole, z. B. Kresolnatrium, verwendet werden.

Die Chemische Fabrik, vormals Hoffmann u. Schötensack in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 27 609) hat gefunden, dass sich bei dem Verfahren von Hentschel nicht das saure, sondern das basische salicylsaure Natron unter gleichzeitiger Bildung einer entsprechend grösseren Menge Phenols bildet, so dass hierdurch die Ausbeute an Salicylsäure bedeutend herabgedrückt wird. Bessere Ausbeute erhält man durch Zusammenschmelzen von gleichen Molekulargewichten Diphenylcarbonat, Natriumhydrat und Phenolnatrium. Die Umsetzung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

$$CO(OC_6H_5)_2 + NaOH = CO.ONa.OC_6H_5 + C_6H_5OH \text{ und}$$
$$CO.ONa.OC_6H_5 + C_6H_5ONa = C_6H_4.ONa.COONa + C_6H_5OH.$$

Zur Herstellung von Zimmtaldehyd wurden nach G. Peine[1]) 50 Th. Zimmtöl in alkoholischer Lösung mit 90 Th. einer 50procentigen Natriumbisulfitlösung geschüttelt und die entstandene krystallinische Verbindung nach dem Waschen mit Alkohol durch verdünnte Schwefelsäure wieder zerlegt. Auf 100 Kubikcentim. der angewandten Natriumbisulfitlösung brachte man 40 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser in Anwendung. Der mit Wasserdämpfen übergetriebene Aldehyd wurde in Aether aufgenommen und nach dem Absieden des Aethers im luftverdünnten Raume fractionirt. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zersetzt sich der Zimmtaldehyd beim Erhitzen zum grössten Theil schon unterhalb seines Siedepunktes, während er bei einem um 740 Millim. verminderten Druck bei 128 bis 130° als ein hellgelbes Oel destillirt. Der Zimmtaldehyd lässt sich ohne Schwierigkeit synthetisch gewinnen, wenn man ein Gemisch von 10 Th. Benzaldehyd, 15 Th. Acetaldehyd, 900 Th. Wasser und 10 Th. einer 10procentigen Natronlauge unter öfterem Umschütteln bei einer Temperatur von etwa 30° 8 bis 10 Tage sich selbst überlässt. Wenn man danach mit Aether ausschüttelt, den Aether abdestillirt und den Rückstand im Vacuumapparat bei 30 bis 40 Millim. Druck der fractionirten Destillation unterwirft, so geht bei etwa 130° nahezu reiner Zimmtaldehyd über. Das Zimmtaldehydhydrazid, $C_6H_5.CH.CH.CHN_2HC_6H_5$, wurde dargestellt, indem man Zimmtaldehyd und Phenylhydrazin direkt oder in alkoholischer Lösung

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2109.

zusammenbrachte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde die Verbindung in gelben, bei 166° schmelzenden Blättchen gewonnen (vgl. S. 567).

Zur Herstellung von Orthonitrobenzaldehyd werden nach A. Einhorn[1]) 50 Grm. Orthonitrozimmtsäure in 2,5 Liter Wasser mit Sodalösung neutralisirt, dann wird filtrirt, um die schmutzigen Stoffe, welche der rohen Säure stets beigement sind, zu entfernen. Die klare Lösung wird nun in eine grosse, mit Stöpsel versehene Flasche, eingefüllt und zu derselben 1 Liter Benzol gegeben. Durch Eintragen von Eis kühlt man den Flascheninhalt ab und trägt Sorge dafür, dass während des Verlaufs der Oxydation, die von Wärmeentwickelung begleitet ist, stets noch Eis in der Flasche vorhanden bleibt. Die Oxydation selbst führt man so aus, dass man 1225 Kubikcentim. einer kalt gesättigten (6 proc.) Permanganatlösung in kleinen Portionen in die Oxydationsflüssigkeit einträgt und diese hierbei jedesmal gründlich durchschüttelt. Beim Oxydiren scheidet sich der gebildete Braunstein ab und bildet mit den Flüssigkeiten eine Emulsion. Um nun nach beendeter Oxydation das Benzol, welches den gebildeten Orthonitrobenzaldehyd gelöst enthält, zu isoliren, ist es nöthig, die Emulsion dadurch zu entfernen, dass man den gebildeten Braunstein in Schwefligsäure auflöst; zu dem Zweck versetzt man den Flascheninhalt mit einer warmen Lösung von 150 Grm. schwefligsaurem Natrium und setzt nun so lange Salzsäure zu, indem man durch Einblasen von Luft für gehörige Mischung der Flüssigkeit Sorge trägt, bis sämmtliches Mangansuperoxyd in Lösung gegangen ist. Man erhält nun zwei Schichten, eine untere bräunlich gefärbte, wässerige und eine Benzolschicht. Ausserdem befindet sich noch ab und zu, selbst wenn die Oxydation langsam und gut von Statten gegangen ist, auf dem Benzol aufschwimmend und an der Grenze der beiden Flüssigkeiten eine feste Substanz, welche aus unangegriffener Orthonitrozimmtsäure oder Orthonitrobenzoesäure besteht, in der Regel aber ein Gemisch beider ist und mit dem Benzol noch emulsionirt ist. Die wässrige untere Schicht wird nun vermittels eines Hebers von der Benzollösung getrennt und aus dieser werden durch Filtration die sich noch in Emulsion befindlichen Säuren entfernt. Aus dieser Emulsion gewinnt man das zurückgehaltene Benzol in der Weise, dass man sie in einem Scheidetrichter abwechselnd mit Sodalösung und Salzsäure unter Zugabe von wenig Benzol behandelt; destillirt man nun die vereinigten Benzollösungen, so bleibt ein braun gefärbter flüssiger Rückstand zurück, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt und nur aus Orthonitrobenzaldehyd besteht. Von geringen Mengen anhaftender Mutterlauge befreit man ihn durch Ausbreiten auf einem Thonteller (vgl. S. 569).

Nach Versuchen von E. Nölting[2]) enthält das über 300° siedende Steinkohlentheeröl wahrscheinlich die Phenole des Anthracens

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 119.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 385.

und Phenanthrens, sicher aber ausserdem noch eine grosse Anzahl anderer phenolartiger Verbindungen.

K. E. Schulze[1]) erhielt durch Fractioniren der zwischen 200 und 300° siedenden Antheile des Steinkohlentheeres, nach vorheriger Entfernung der Phenole, Amine u. dergl., ein wesentlich zwischen 245 und 255° siedendes Oel, welches beim Abkühlen auf — 15° erstarrte. Nach dem Auspressen bestand die Masse wesentlich aus β-Methylnaphtalin. War im Theeröle wirklich Diphenyl vorhanden, so musste es in so geringer Menge vorkommen, dass es von den bei nahe liegenden Temperaturen siedenden Oelen in Lösung gehalten wurde. Diese Oele bestehen im Wesentlichen aus Mono- und Dimethylnaphtalin. Da das Naphtalin und seine Homologen beim Schütteln mit Schwefelsäure mit Leichtigkeit in Sulfosäuren übergehen, so wurde die erwähnte Fraction mit etwa 75 Vol.-Proc. Schwefelsäure bei einer Temperatur von etwa 40 bis 50° behandelt. Die Oele gingen in Form von Sulfosäuren in Lösung und der noch flüssige Rückstand zeigte den charakteristischen Geruch des Diphenyles, welches durch Abkühlen, Absaugen, Pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden konnte. Später fand sich auch in der von 242 bis 245° übergehenden Fraction noch Diphenyl. Nach gründlicher Behandlung mit Schwefelsäure erstarrte das rückbleibende Oel schon in der Wärme und ein einfaches Abpressen genügte, um den Schmelzpunkt des Produktes auf 68° zu bringen. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte das Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, rein. Auch die Homologen des Diphenyles scheinen im Theere vorhanden zu sein. — Nach ferneren Mittheilungen[2]) enthält das Kreosotöl des Handels etwa 6 Proc. Methylnaphtalin. Durch Extraction des Phenoles und Rectificiren des Oeles erhält man eine Fraction, welche bei 200 bis 300° siedet und etwa 4 Proc. α- nebst 6 Proc. β-Methylnaphtalin enthält.

J. Guareschi[3]) bespricht die Abkömmlinge des Naphtalins.

Zur Herstellung von Dinitro-β-naphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ werden nach C. Gräbe und A. Drews[4]) 50 Grm. β-Naphtylamin unter Zusatz von 30 bis 35 Kubikcentim. Salzsäure (1,19) in 1 Liter heissem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 30 bis 40° mit einem Gemisch von 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 1 Liter Wasser versetzt und dann die Flüssigkeit, in der das schwefelsaure Salz suspendirt ist, bis auf 3 Liter mit Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen auf etwa 15° werden 25 Grm. Natriumnitrit in Wasser gelöst zugegeben. Es tritt in kürzester Zeit vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wird dann mit 400 Kubikcentim. Salpetersäure (1,35) gekocht. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung scheidet sich aus der heissen Lösung sofort

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1203.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 842 und 1527.
3) Liebig's Annal. 222 S. 262.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1170.

das Dinitronaphtol aus. Dasselbe wird zur Reinigung in verdünnter Kalilauge gelöst. Aus dem krystallisirten Salz erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure das Dinitronaphtol sofort rein. Während Naphtalingelb durch Oxydation in Phtalsäure verwandelt wird, liefert das Binitroderivat des β-Naphtols die β-Nitrophtalsäure (1, 2, 4), und zwar erhält man dieselbe sowohl bei Oxydation mit Kaliumpermanganat als bei Anwendung von Salpetersäure. Die erhaltene Nitrophtalsäure schmilzt gegen 160°, ihr Anhydrid bei 114° und der Aethyläther bei 33°.

Bei der Herstellung von Naphtol wird nach J. Levinstein in Manchester (Engl. P. 1883. Nr. 2300) das naphtalinsulfosaure Natrium wie gewöhnlich mit Aetznatron geschmolzen, dann bleibt die flüssig gehaltene Schmelze einige Minuten lang der Ruhe überlassen, wobei sie sich in zwei Schichten trennt. Die obere ist das Natriumnaphtolat, welches gesondert auf Naphtol verarbeitet wird. Die untere Schicht, rohes Natriumsulfit, wird in Wasser gelöst und dient zur Umwandlung der Naphtalinsufosäure in deren Natriumsalze (vgl. S. 595).

O. Jacobsen[1]) untersuchte das aus Theeröl hergesellte Orthoxylol.

J. Wislicenus[2]) beschreibt die Reduction des Phtalsäureanhydrides durch Zink und Essigsäure.

F. O. Blümlein[3]) hat gebromte Phtalsäuren untersucht, um damit gebromte Fluoresceïne zu erzeugen. Darnach liefert α-Naphtol bei der Einwirkung von Brom unter Ausschluss von Aluminiumbromid ein sechsfach gebromtes, leicht veränderliches Derivat, welches ein Additionsprodukt, vielleicht des Dibrom-α-Naphtols, vorstellt. Ist Aluminiumbromid zugegen, so erhält man ein Pentabrom-α-Naphtol $C_{10}H_2Br_5OH$. Dasselbe schmilzt bei 238 bis 239°, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Xylol. Durch Oxydation des Pentabrom-α-Naphtols mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 bei 100° entsteht ein in goldgelben Blättchen krystallisirendes Tetrabromnaphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$ vom Schmelzpunkt 265°. Durch Bromirung von Orthoxylol bei Gegenwart von Aluminiumbromid entsteht ein Tetrabrom-o-Xylol; dasselbe schmilzt bei 254 bis 255°, siedet nahezu unzersetzt bei 374 bis 375° und krystallisirt in farblosen Nädelchen.

Zur Herstellung von Benzoesäureanhydrid wird nach B. Lackowicz[4]) gepulvertes und trockenes salpetersaures Blei mit Benzoylchlorid in solchem Verhältnisse vermengt, dass auf 1 Mol. des letzteren mindestens 6 Mol. des ersteren kommen. Schon nach leichtem Erwärmen auf dem Wasserbade tritt die Reaction ein; es entwickeln sich Dämpfe von Stickstoffoxyden, während das Anhydrid sowie das Chlorblei ge-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 159.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2178.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2485.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1282.



bildet werden. Nach Beendigung der anfänglichen heftigen Reaction erwärmt man den Kolben noch einige Stunden auf dem Wasserbade, indem man ihn von Zeit zu Zeit schüttelt. Nach dem Abkühlen extrahirt man mit Aether, aus welchem das Anhydrid in grossen rhombischen Tafeln krystallisirt, welche bei 41° schmelzen. — Phtalsäureanhydrid wird in derselben Weise dargestellt; die Reaction beginnt bei 30 bis 40°. Der Umstand, dass das Phtalsäureanhydrid erst bei der Temperatur 128° schmilzt und in Folge dessen die ganze Masse bald fest wird, macht es nothwendig, dass man das Phtalsäurechlorid zuerst in gleicher Menge trockenen Benzols löst, hierauf gepulvertes Bleinitrat zusetzt und in einem, mit aufrecht stehendem Kühler verbundenen Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wird das gebildete Anhydrid mit Benzol ausgezogen, aus welchem dieses in weissen, kleinen Nadeln krystallisirt.

C. Neville[1]) bespricht das Orcin und andere Dioxytoluole und gibt hierfür folgende Reactionen: (siehe Tabelle S. 510).

Bei Versuchen, welche in der Fabrik von E. Merck in Darmstadt im grösseren Maassstabe ausgeführt wurden, ergab sich beim Schmelzen von Resorcin mit Aetznatron und Ausziehen der neutralisirten Schmelze mit Aether ein Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisiren meist 25 bis 35 Proc. Diresorcin enthielt. Nach R. Benedikt[2]) kann man aus dem Gemenge von Diresorcin und Phloroglucin die Hauptmasse des ersteren sehr leicht und vollständig rein gewinnen, wenn man 1 Th. des Produktes in etwa 7 bis 8 Th. siedenden Wassers löst und so weit abkühlen lässt, bis der grösste Theil des Diresorcins in langen Nadeln ausgeschieden ist. Dies ist meist der Fall, wenn die Temperatur auf etwa 30° gesunken ist. Man filtrirt dann rasch ab, aus dem Filtrate scheidet sich nach kurzer Zeit noch eine kleine Menge Diresorcin aus und erst nach längerem Stehen beginnen sich körnige Krystalle von Phloroglucin anzusetzen. Einmaliges Umkrystallisiren des Diresorcins genügt vollkommen, um es von den letzten Spuren Phloroglucin zu befreien. Diresorcin schmilzt bei 310°. Weit schwieriger erhält man das Phloroglucin frei von Diresorcin. Durch fractionirte Krystallisation kann man zwar die Hauptmenge des Diresorcins entfernen; ein kleiner Antheil desselben krystallisirt aber doch immer mit dem Phloroglucin zusammen aus, so dass bis heute eine leichte und vollständige Trennung noch nicht gelungen ist. Auch ist es nicht ganz sicher, ob das Krystallgemenge nicht noch einen dritten Bestandtheil, vielleicht ein isomeres Diresorcin in kleinen Antheilen enthalte. Diresorcin gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: $C_{12}H_6(OC_2H_3O)_4$, mit rauchender Salpetersäure: $C_{12}(NO_2)_6(OH)_4$, mit Brom: $C_{12}Br_6(OBr)_4$, ferner mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzinn Diresorcinphtaleïn: $C_{12}H_{10}O_4 + C_8H_4O_3 = C_{20}H_{12}O_6 + H_2O$.

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2976.
2) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 177.

	1.3.5	1.2.5	1.2.4	1.3.4
—	Orcin aus Flechten, aus Dinitrotoluol 1.3.5, aus *m*-Bromtoluol -*m*-sulfosäure.	—	—	—
NH_3 und feuchte Luft,	intensiv rothviolett, löslich in Alkalien mit rothviol. Farbe, Essigsäure fällt rothe Flocken,	dunkelbraun, löslich in Alkalien mit brauner Farbe, Essigsäure fällt braune Flocken,	röthlich, dann bräunlich, dann grünlich, dann blau; die Reaction zeigt sich am besten bei Anwendung einer Lösung in verdünnter NaHO; das Blau wird durch Essigsäure roth ohne sichtb. Fällung.	—
Chlorkalk,	tief rothviolett, dann braun und gelb,	blaugrün (wie mit Alkali), dann braun; mit schwacher Chlorkalklösung bräunlichroth,	gelb.	—
Fe_2Cl_6,	tief schwarzviolett,	bräunlichroth, in verdünnter Lösung gelb,	blau, bald verschwindend,	grün, die Farbe geht bei allmählichem Zusatz von NH_3 oder Sodalösung in Blau und dann in Violett über.
NaHO und Luft,	roth,	prachtvoll blaugrün, bald in dunkelbraun übergehend,	rosenroth, dann bräunlich.	—
Chloroform,	roth, nach einiger Zeit grüne Fluorescenz und gelb bei durchfallendem Licht,	braun,	rosenroth.	—

Durch Destillation eines bituminösen Gesteines von Seefeld in Tirol erhält man eine zwischen 100 und 255° siedende Flüssigkeit, Ichthyol genannt, welche nach E. Baumann[1]) ein specifisches Gewicht von 0,865 hat, neutral reagirt und nur geringe Mengen Pyridinbasen enthält. Aus diesem Schwefel und Stickstoff haltigen Oele gewinnt R. Schröder in Hamburg durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine Sulfosäure, welche als Arzneimittel Verwendung findet.

Erhitzt man nach M. C. Traub und C. Schärges[2]) die bei 235° abgenommenen Antheile des Theerchinolins mit wenig Phosphorpentoxyd im Wasserbade, so tritt eine mehr oder weniger intensiv röthliche Färbung ein. Beim Verdünnen des Reactionsproduktes mit Wasser oder Alkohol zeigt die Lösung eine prächtig gelbgrüne Fluorescenz, welche an Intensität derjenigen des Fluoresceïns nicht viel nachsteht. Sehr leicht wird diese fluorescirende Verbindung von Chloroform und Aether aufgenommen, so dass beide Lösungsmittel geeignet sind, ihn aus der sauren, wässrigen Lösung abzutrennen. Reines Chinolin zeigt dieses Verhalten nicht, es bietet daher ein bequemes Mittel zur raschen Erkennung eines Steinkohlentheerchinolins, führt aber auch zu der berechtigten Annahme, dass neben Chinolin und Chinaldin noch ein dritter Körper in dieser Fraction der Steinkohlentheerbasen vorhanden sein muss.

Lässt man nach L. Berend[3]) Orthoxylidin, Nitrobenzol, Glycerin und concentrirte Schwefelsäure auf einander wirken, so erhält man Dimethylchinolin, $C_{11}H_{11}N$, welches bei 273° siedet. Das saure Sulfat $(C_{11}H_{11}N)H_2SO_4$, scheidet sich alsbald auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Base in derben, glänzenden Prismen aus.

In einer Mittheilung über Chinaldinbasen sprechen O. Döbner und W. v. Miller[4]) die Vermuthung aus, dass die aus Aldehyd bez. Paraldehyd und salzsaurem Anilin entstehenden festen Basen wahrscheinlich als Zwischenprodukt bei der Chinaldinbildung nach dem von ihnen entdeckten Verfahren (Kochen von Aldehyd mit Anilin und Salzsäure) aufzufassen sind. — G. Schultz[5]) bestreitet das.

Döbner und Miller[6]) haben ferner nach ihrem Verfahren (J. 1883. 531.) die Homologen des Chinaldins hergestellt. Die Wechselwirkung der Aldehyde mit dem Anilin erfolgt stets nach derselben Regel wie beim Acetaldehyd, indem 2 Mol. des Aldehyds mit 1 Mol. Anilin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und 1. Mol. Wasserstoff reagiren:

---

1) Monatsh. f. Dermatologie 1884 S. 257.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2618.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1489.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1698.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1965.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1713.

(Acetaldehyd) $2C_2H_4O + C_6H_7N = C_{10}H_9N + 2H_2O + H_2$,
(Propionaldehyd) $2C_3H_6O + C_6H_7N = C_{12}H_{13}N + 2H_2O + H_2$,
(norm. Butylaldehyd) $2C_4H_8O + C_6H_7N = C_{14}H_{17}N + 2H_2O + H_2$,
(Isovaleraldehyd) $2C_5H_{10}O + C_6H_7N = C_{16}H_{21}N + 2H_2O + H_2$,
(Oenanthaldehyd) $2C_7H_{14}O + C_6H_7N = C_{20}H_{29}N + 2H_2O + H_2$.

Nach O. Fischer und H. v. Loo[1]) wurden zur Herstellnng von β-Dichinolin 30 bis 40 Grm. trockne Orthochinolinsulfosäure aus geräumigen Retorten destillirt. Man erhitzt zweckmässig wegen Aufschäumens anfangs langsam; es entweichen alsbald Ströme von Schwefligsäure, dann destilliren dicke Oele und rothgefärbte feste Bestandtheile. Das Destillat wird rasch krystallinisch. In der Retorte bleibt viel Kohle zurück. Zur Reinigung kocht man das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt heiss und überlässt die rothgefärbte Brühe der Krystallisation. Das schwerlösliche schwefelsaure Salz des Dichinolylins scheidet sich rasch in Form von meist concentrisch gruppirten Nädelchen ab, während das schwefelsaure Chinolin meist in der Mutterlauge bleibt. Aus der Lösung des schwefelsauren Salzes gewinnt man die Base vermittels Alkali als gelblich gefärbtes Pulver, welches in Benzol gelöst und mit Thierkohle gekocht wird. Die klare Benzollösung scheidet nun die Base in prächtigen, seideglänzenden Blättchen oder Tafeln ab. Die Benzollösung der noch nicht mit Thierkohle behandelten Substanz besitzt in Folge einer Verunreinigung eine starke grüne Fluorescenz. Aus 1 Kilogrm. Orthochinolinsulfosäure wurden stark 100 Grm. reiner Base gewonnen. Das Dichinolylin $C_{18}H_{12}N_2$ ist unlöslich in Wasser, in Benzol, Alkohol und Aether in der Kälte wenig löslich, reichlicher in der Wärme. Die kaltgesättigte ätherische Lösung hinterlässt beim langsamen Verdunsten prächtige, vollkommen farblose Prismen.

E. Ostermeyer[2]) erhielt α-Dichinolin durch Erwärmen von 50 Grm. Benzidinsulfat mit 25 Grm. Nitrobenzol, 100 Grm. Schwefelsäure und 120 Grm. Glycerin.

O. W. Fischer[3]) (welcher diese Stoffe als Dichinolyle bezeichnet) hat 14 Grm. Benzidin, 9,6 Grm. Nitrobenzol, 48 Grm. Glycerin und 40 Grm. Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Sandbade 2,5 Stunden lang erhitzt. Die anfangs durch gebildetes Benzidinsulfat breiige Masse kam nach vollständiger Verflüssigung in gelindes Sieden, wurde dann bald braun und dickflüssig. Schon nach zwei Stunden war kein Nitrobenzol mehr nachweisbar. Chinolin ist bei der Reaction höchstens in Spuren gebildet worden, da aus der mit Wasser verdünnten und alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Wasserdampf nur einige milchige Tropfen übergingen, deren Geruch mit dem des Chinolins übrigens nicht ganz übereinfiel. Das im Destil-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1899.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2444.
3) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 417.

lationskolben zurückgebliebene schwarze Harz wurde nun erkalten gelassen, mit Wasser gut gewaschen und dann wiederholt mit Benzol ausgekocht, die Lösungen bis auf einen geringen Rest abdestillirt. Aus dem Rückstande schieden sich nun beim Erkalten reichlich gelbe Krystalle aus, welche durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, auf Thonplatten gestrichen und schliesslich im Wasserbade vollständig getrocknet wurden. Die so erhaltene noch unreine Base wird nun zur weiteren Reinigung in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, am besten so, dass zu der schon mit Aether überschichteten Lösung Alkali gesetzt wird, weil so die Hauptmenge der Base gleich in Lösung gebracht wird. Die färbenden Verunreinigungen gehen dabei nicht in Aether über. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Aethers hinterbleibt die Base in fast farblosen Blättchen, welche rasch abgesaugt, mit Aether gut nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Ist nicht alle Mutterlauge verdrängt, so wird die Base beim Trocknen leicht harzig. Aus 14 Grm. Benzidin wurden so etwa 8 Grm. reiner Base erhalten, die beschriebene Methode ist daher zur Darstellung der Verbindung gut geeignet. Die einmal aus Alkohol umkrystallisirte Base $C_{18}H_{12}N_2$, stellt farblose Blättchen mit lebhaftem Perlmutterglanz dar, welche bei 175 bis 176° schmelzen, sowohl in heissem als kaltem Wasser unlöslich sind, aber ziemlich leicht von heissem Alkohol und Benzol, schwieriger von Aether aufgenommen werden. Dieses Dichinolyl ist identisch mit Weidel's α-Dichinolin.

Von A. Claus[1]) wurden 20 Grm. Azobenzol, 80 Grm. Glycerin und ein Gemisch von 30 Grm. gewöhnlicher und 20 Grm. rauchender Schwefelsäure in einem lose verstopften Kolben 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt; als das braune, dickflüssige Produkt mit Wasser verdünnt wurde, schied sich ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich nach dem Abfiltriren als ein Gemenge von unverändertem Azobenzol, etwas Harz und schwefelsaurem Benzidin ergab; aus dem wässrigen Filtrat wurde mit Natronhydrat das gebildete Dichinolyl gefällt. Während von dieser Base nur etwa 2 Grm. rein gewonnen wurden, betrug die Menge des Benzidinsulfats 6 Grm. — Diese Bildung von Benzidin aus Azobenzol legt den Gedanken nahe, ob nicht auch bei der Skraup'schen Chinolinsynthese das zugesetzte Nitrobenzol, über dessen Verbleib man bisher noch vergeblich nach Auskunft suchte, zunächst zu Azobenzol und dann weiter zu Benzidin und Dichinolyl reducirt wird, so dass man die letztere Base aus den nichtflüchtigen Rückständen bei der Chinolindarstellung als Nebenprodukt gewinnen könnte.

J. Herzfeld[2]) stellte aus *o*-Toluidin nach dem Skraup'schen Verfahren (J. 1881. 413.) *o*-Toluchinolin her.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2381.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1550.

W. Königs und R. Geigy[1]) beschreiben die Herstellung der Oxypyridinmonocarbonsäure aus Oxychinolinsäure, sowie die Bildung von Pyridindisulfosäure durch Erhitzen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure. — A. Hantzsch[2]) bespricht die Constitution des Pyridins, — C. Böttinger[3]) Pyridinabkömmlinge, — R. Michael[4]) Carbonsäuren der Pyridinbasen.

A. W. Hofmann[5]) gibt folgende Reaction auf Pyridinbasen. Werden die Verbindungen mit Methyljodid der Einwirkung von Kalium- oder Natriumhydrat unterworfen, so wird die Mischung durch Ausscheidung einer ulminartigen Masse gebräunt, und es entwickelt sich gleichzeitig ein Dampf von höchst charakteristischem Geruch, welcher nicht gerade unangenehm ist, aber die Schleimhaut der Nase heftig angreift. Man könnte denken, dass man es mit einer Mischung von Isonitrilen und Senfölen zu thun habe. Dieser Geruch gehört eigenthümlichen wasserstoffreicheren Methylabkömmlingen des Pyridins an, welche noch näher studirt werden müssen. Wie das Jodmethyl wirken die Jodide des Aethyls, Propyls, Butyls und Amyls auf das Pyridin und seine Homologen, allein die in diesen Reactionen gebildeten Verbindungen sind minder flüchtig als die Methylverbindung, so dass der charakteristische Geruch etwas abgeschwächt ist. Man wird sich daher, wenn man den Versuch behufs Erkennung einer Pyridinbase ausführen will, mit Vorliebe des Jodmethyls bedienen. Ein Paar Tropfen der zu untersuchenden Base werden in einer Probirröhre mit der gleichen Menge Jodmethyl zusammen erwärmt und das gebildete Ammoniumjodid alsdann mit etwas gepulvertem Kaliumhydrat und wenig Wasser zu einem dicken Brei gemischt. Bei gelindem Erhitzen desselben entwickelt sich sofort der stechende Dampf, dessen Geruch man ebenso sicher wiedererkennt wie den der Isonitrile. Die Reaction leistet besonders gute Dienste, wenn es sich um den Nachweis minimaler Mengen von Pyridinbasen, zumal der höheren Homologen des Pyridins handelt, bei welchen der der ganzen Gruppe eigenthümliche Geruch schon wesentlich modificirt erscheint. — Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass auch die Chinolinbasen bei ähnlicher Behandlung eigenthümlich riechende Dämpfe liefern; man wird aber niemals in die Lage kommen, sie mit den aus Pyridinbasen sich entwickelnden zu verwechseln.

Zur Untersuchung der Pyridinbasen des Steinkohlentheeres verwandte H. Goldschmidt[6]) Theerreinigungsschwefelsäure. Von den daraus abgeschiedenen flüchtigen Basen ging bei 92

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 589.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1512.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 92.
4) Liebig's Annal. 225 S. 121.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1908.
6) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2978.

bis 93° eine Molekularverbindung von Pyridin und Wasser über: $C_5H_5N.3H_2O$. Nach Church und Owen[1]) soll unter den Destillationsprodukten des Torfes eine Base Cespitin, $C_5H_{13}N$, vom Siedepunkt 95° vorkommen. Fritzsche (J. 1868. 641) glaubt, das Auftreten der gleichen Verbindung in rohem Steinkohlentheertoluol beobachtet zu haben. Da nun ausser der obigen Molekularverbindung keinerlei Produkte von so niedrigem Siedepunkte unter den Steinkohlentheerbasen zu entdecken waren, ist anzunehmen, dass die von Fritzsche für Cespitin gehaltene Verbindung identisch sei mit dem Körper $C_5H_5N.3H_2O$. — Die nächste Fraction (115°) bestand aus Pyridin, die folgende (130 bis 140°) enthielt α-Picolin (Orthomethylpyridin).

Organische Farbstoffe.

A. *Dem Thier- und Pflanzenreich entstammende.*

E. Schunck[2]) hält das Chlorophyll für ein Glycosid, welches, wie z. B. Krapp, durch Säuren oder Fermente in eine Glycoseart und Farbstoff zerfällt.

A. B. Griffiths[3]) hält das Chlorophyll für eine Verbindung von Eisen mit einem Glycoside. Das Eisen des Eisensulfates vereinigt sich mit dem farblosen Bestandtheile des Chlorophylles zu grünem Farbstoff und der Schwefel dient dem Protoplasma zur Nahrung.

R. Sachsse[4]) nennt die aus dem Chlorophyll dargestellten drei Farbstoffe wegen ihrer braungelbgrünen Färbung Phaeochlorophylle, und zwar wird der in Alkohol fast unlösliche mit α, der in Alkohol schwerlösliche mit β, der in Alkohol leicht lösliche mit γ-Phaeochlorophyll bezeichnet: ob letzteres in der That eine chemische Verbindung ist, muss noch dahingestellt bleiben. Die β-Modification ist, wenn trocken, fast schwarz, nicht in Wasser, aber in Benzol, Alkalien und Ammoniak löslich, besitzt die Formel $C_{27}H_{33}N_3O_4$ und geht durch 8stündige Digestion mit Barytwasser oder durch Natronschmelze unter Kohlensäureabgabe in einen dunkelrothbraunen Farbstoff $C_{26}H_{33}N_3O_2$ über; mit Alkohol gibt letzterer eine dunkelrothe Lösung, welche auf Zusatz von Schwefelsäure hellrothviolett und darnach durch Alkali gelb bez. in concentrirterer Lösung roth wird.

Sehr ausführlich behandelt A. Tschirch[5]) das Chlorophyll. Zur Herstellung desselben zieht man möglichst gerbstofffreie Blätter, am besten Gras, mit siedendem Alkohol aus, filtrirt nach dem Erkalten und dampft das Filtrat zur Trockne. Der alsdann bleibende schmierige Rückstand wird wiederholt mit heissem Wasser gewaschen, bis dasselbe

1) Phil. Mag. (4) 20 S. 110.
2) Chemic. News 49 S. 2; Proc. Roy. Soc. 36 S. 285.
3) Chemic. News 49 S. 237.
4) Chem. Centralbl. 1884 S. 113.
5) Archiv d. Pharm. 222 S. *129.

farblos abläuft, alsdann mit kaltem Alkohol aufgenommen und durch Eindunsten zur Hälfte zum Krystallisiren gebracht, die abgeschiedenen unreinen Krystalle werden in Alkohol gelöst und mit Zinkstaub im Wasserbade reducirt. Die so erhaltene prachtvoll smaragdgrüne, schön roth fluorescirende Lösung ist sehr beständig, lässt sich lange ohne Zersetzung aufbewahren und bewahrt selbst im zerstreuten Tageslicht sehr lange ihre schöne Farbe, ohne gelb zu werden. Direktes Sonnenlicht zersetzt sie freilich, ebenso wie die Anilinfarben, rasch. Da die Zersetzung hauptsächlich durch die gelben Strahlen mittlerer Wellenlänge inducirt wird, so ist zu empfehlen, Flaschen zur Aufbewahrung zu wählen, welche diese Strahlen nicht hindurchlassen, also etwa dunkelblaue (J. 1883. 535). Diese Chlorophylllösung eignet sich vorzüglich zur Färbung, namentlich von Liqueuren, doch ist darauf zu sehen, dass dieselben keine freien Säuren enthalten, da alsdann bald eine Oxydation des Chlorophylls zu Chlorophyllan und eine Verfärbung der Lösung in gelb eintritt. Da seine Unschädlichkeit gewährleistet ist, so werden überhaupt Nahrungs- und Genussmittel, falls man beabsichtigt, denselben eine smaragdgrüne Färbung zu geben, mit diesem Farbstoff zu färben sein. Auch sonst wird das Chlorophyll als Farbstoff Verwendung finden können, da es von Thonerde aufgenommen wird und damit einen schön smaragdgrünen Lack bildet. Leider ist der Farbstoff nicht sehr beständig. Die Umbildung in Chlorphyllan findet, wie im Licht, so auch durch Einwirkung von Säuren statt, und ist es diesem Umstand namentlich zuzuschreiben, dass alle bisher angewandten Chlorophylltincturen (alkoholische Blattauszüge) so rasch der Zersetzung anheimfielen. Da in dem Zellsafte aller phanerogamen Landpflanzen reichlich Pflanzensäuren gelöst sind, so ist es natürlich, dass bei der Herstellung der alkoholischen Tincturen auch diese mit ausgezogen werden und so auf den in Alkohol gelösten Farbstoff einwirken können. Diese Einwirkung wird beim Eindampfen der Lösungen noch gesteigert und erreicht ihr Maximum, wenn man den Rückstand der Chlorophylltinctur mit Wasser wäscht, denn hier wirken die Pflanzensäuren in concentrirter Lösung auf den Chlorophyllfarbstoff ein [1]). — Die Verfärbung der Blätter beim Trocknen ist aber auch von der Länge der darauf verwendeten Zeit abhängig; man soll daher möglichst rasch trocknen. — Die schmutzig grüne Farbe unserer gekochten Gemüse rührt, wie die fast augenblickliche Verfärbung, welche grüne Blätter beim Eintauchen in siedendes Wasser annehmen, von einer theilweisen Chlorophyllanbildung her. Diese Chlorophyllanbildung tritt in alkalisch gemachten Chlorophylllösungen nicht ein, da das Chlorophyll in das Alkalisalz einer neuen Säure der Chlorophyllinsäure übergeführt wird. Diese Verbindung ist in schwach alkalischer Lösung viel beständiger, als das reine Chlorophyll, besitzt dessen schöne smaragd-

1) Vgl. A. Tschirch: Untersuchungen über das Chlorophyll (Berlin, P. Parey).

grüne Farbe und deutlich dunkelblutrothe Fluorescenz. Es ist eine in vielen Haushaltungen geübte Praxis, den grünen Gemüsen (Bohnen, Spinat) vor dem Kochen Natronbicarbonat zuzusetzen. Man erreicht dadurch erfahrungsgemäss eine Erhaltung der rein grünen Färbung und vermeidet durch die doppelte Wirkung des Natronsalzes (Neutralisation des sauren Zellsaftes und Bildung des Alkalichlorophylls) die sonst unvermeidliche Chlorophyllanbildung. Der Zusatz muss jedoch wie leichtersichtlich vor dem Kochen und gleichmässig durch die ganze Masse geschehen; denn wenn der Zusatz erst nachträglich, nachdem der saure Zellsaft bereits eine Verfärbung hervorgerufen hat, geschieht, so findet seine Rückbildung des braungrünen Chlorophyllans in Chlorophyll nicht statt: Die Verfärbung ist also nicht mehr rückgängig zu machen. — Aus dem gleichen Grunde ist Natroncarbonat oder -bicarbonat ein steter Bestandtheil aller Conservesalze. Unter Zusatz dieses Salzes eingemachte grüne Gemüse behalten lange Zeit ihre schön smaragdgrüne Farbe und verfärben sich nicht. Die gleiche Wirkung wie durch die Alkalihydrate und Carbonate erzielt man auch durch Zusatz von alkalischen Salzen z. B. Borax, der ja bekanntlich ebenfalls ein häufiger Bestandtheil von Conservirungspulvern ist. — Ob ein Zusatz alkalischer Salze gemacht worden ist, kann man leicht durch eine spectroskopische Prüfung eines Alkoholauszuges so präparirter Gemüse feststellen, wie Tschirch zeigt; das Chlorophyll wird übrigens durch Kalibehandlung auch löslich in alkalischem Wasser. — Das Reinchlorophyll kann man rein in der Weise gewinnen, dass man sich zunächst Chlorophyllan rein darstellt. Man verfährt zu diesem Behufe entweder nach der oben angegebenen Methode und krystallisirt die gewonnenen Rohkrystalle wiederholentlich um, oder verfährt nach A. Meyer's Vorschlag[1]) in der Weise, dass man die Löslichkeit des Chlorophyllans in heissem Eisessig benutzend, die getrockneten Blätter direkt mit diesem extrahirt und die beim Erkalten der heiss zu filtrirenden Lösung gewonnenen Krystalle wiederholentlich umkrystallisirt. Die auf eine oder die andere Weise gewonnenen Krystalle des Chlorophyllans können alsdann in alkoholischer Lösung leicht mit Zinkstaub im Wasserbade zu Reinchlorophyll reducirt werden. Die bei der Verdunstung des Lösungsmittels erhaltenen dunkelgrünen öligen Tropfen des Reinchlorophylls lösen sich nicht in Wasser, leicht in ätherischen und fetten Oelen, Schwefelkohlenstoff, schwer in geschmolzenem Paraffin, sehr leicht in Aether und Benzin, aus welchen sie sich nach Verdunsten des Lösungsmittels, falls dasselbe bei 100° verdunstet, abscheiden lassen. — Die Lösung in fetten Oelen kann bequem zum Färben von Oelen[2]), die alkoholische zum

1) Botan. Zeit. 1882 S. 533.

2) Grünes Olivenöl zeigt übrigens, wie bereits Chautard Compt. rend. 76 S. 1068 zeigte, die Alkalichlorophyllcharaktere, weil Oliven vorher in alkalische Lösungen (Cessive de cendres) gelegt wurden. Auch Ol. lauri ist durch Chlorophyll gefärbt.

Färben von Liqueuren u. dgl. benutzt werden. — Wahrscheinlich wird man jedoch die Reindarstellung des Chlorophyllans (für praktische Zwecke sicher) dadurch umgehen können, dass man die alkoholische Rohchlorophyllanlösung mit Zinkstaub reducirt, filtrirt, das Filtrat mit Zinkstaub zur Trockne dunstet, den Rückstand mit Aether aufnimmt, diesen verdunsten lässt u. s. f.

Durch Destillation von mit Wasser übergossenem Safran im Kohlensäurestrome und Ausschütteln des Destillates mit Aether, welcher dann ebenfalls im Kohlensäurestrome verflüchtigt wurde, erhielt R. Kayser[1]) ein gelbliches ätherisches Safranöl, welches leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht. — Zur Gewinnung des Safranfarbstoffes, Crocin, wurde der mit Aether erschöpfte Safran bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser ausgezogen, dieser Auszug dann mit Knochenkohle, welche mit Salzsäure und Weingeist gereinigt war, geschüttelt, wobei der Farbstoff fast vollständig von der Kohle aufgenommen wird. Hierauf wurde filtrirt und die Farbstoff haltige Kohle ausgewaschen, bei mässiger Wärme getrocknet, darauf mit 90procentigem Weingeist ausgekocht und filtrirt. Nach Entfernung des Weingeistes hinterbleibt eine spröde gelblichbraune Masse, welche ein rein gelbes Pulver liefert. Das so erhaltene Crocin ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, nur spurweise in Aether. Concentrirte Schwefelsäure gibt eine tiefblaue Lösung, welche nach kurzer Zeit violett, hierauf kirschroth und schliesslich braun wird. Salpetersäure (von 1,4 spec. Gew.) gibt gleichfalls zuerst eine tiefblaue Lösung, welche jedoch fast augenblicklich wieder verschwindet und in braun übergeht. Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) gibt eine gelbe Lösung ohne Farbenveränderung. Bleiessig, Kalkwasser und Barytwasser geben bei gewöhnlicher Temperatur in einer wässerigen Crocinlösung keine Fällung, welche jedoch sofort beim Erwärmen eintritt, unter gleichzeitiger Zersetzung des Crocins in Crocetin und Zucker. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Crocins entspricht der Formel $C_{44}H_{70}O_{28}$. Behandelt man eine wässerige Crocinlösung mit Salzsäure im Kohlensäurestrome, so entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung orangefarbener Flocken von Crocetin, $C_{34}H_{46}O_9$. Es bildet nach dem Trocknen ein hochrothes Pulver, welches in Wasser nur spurenweise, leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Diese Spaltung des Crocins in Crocetin und Zucker, Crocose genannt, geschieht somit nach der Gleichung: $2C_{44}H_{70}O_{28} + 7H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9C_6H_{12}O_6$.

Bei längere Zeit fortgesetzter Behandlung des getrockneten Safrans mit reinem Aether im Extractionsapparate treten allmählich in dem Aetherkölbchen reichliche krystallinische Ausscheidungen auf; dieselben werden durch Filtration von dem Fette und ätherisches Oel enthaltenden Aether befreit, dann nach dem Auswaschen mit reinem Aether mit dem

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2230.

Filter zerrieben, nochmals in den Aetherextractionsapparat gebracht und wieder längere Zeit mit demselben Aether behandelt. Es scheiden sich alsdann in dem Aetherkölbchen allmählich schöne farblose Krystalle aus, welche durch Abgiessen von Aether befreit und über Schwefelsäure getrocknet werden. Die so erhaltenen prismatischen Krystalle besitzen einen bitteren, charakteristischen Geschmack, welcher lange auf der Zunge haften bleibt. Das Safranbitter löst sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, weniger leicht in Chloroform, wenig in Aether. Die Krystalle schmelzen bei 75° unzersetzt zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Die Zusammensetzung dieses Picrocrocins entspricht der Formel $C_{38}O_{66}O_{17}$. Beim Erwärmen mit Bleiessig, Kalkwasser oder Säuren zerfällt es unter Bildung von Safranöl nach der Gleichung: $C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + 2C_{10}H_{16}$.

Die neuholländische Strohblume, Helichrysum bracteatum, deren Blüthen sich durch die lebhaft gelbe Farbe auszeichnen, welche sogar durch lange direkt einwirkendes Sonnenlicht keine Veränderung erleidet, wird gegenwärtig allgemein in den Gärten Deutschlands kultivirt, indem die getrockneten Köpfchen zu Immortellenkränzen verwendet werden. Daselbst ist es an manchen Orten auch gebräuchlich, die getrockneten Köpfchen in Boraxlösung, welcher man etwas Salzsäure zufügt, einzutauchen, wodurch die Involucralblättchen schön rubinroth gefärbt werden. Nach Versuchen von A. Rosoll[1]) lässt sich der Farbstoff schwer durch kaltes, leicht durch kochendes Wasser, Weingeist, Alkohol, Aether und organische Säuren (Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure), nicht aber durch Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ausziehen. Er färbt Wolle und Seide gelb und bildet, je nach der Behandlung, rothe und gelbe Lacke. Dieser neue Farbstoff, Helichrysin genannt, zeichnet sich noch dadurch aus, dass er sowohl durch Mineralsäuren, als auch durch Alkalien purpurroth gefärbt und von Metalloxyden und deren Salzen im Extracte mit rother Farbe gefällt wird. Die Verbindung, welche in alkalischer Lösung sowohl von Natriumamalgam, als auch von Schwefligsäure stark reducirt wird, dürfte als chinonartige Verbindung anzusehen sein, was selbstredend erst durch die genaue chemische Analyse festgestellt werden kann.

Der häufig vorkommende Pilz Peziza aurantia enthält ebenfalls einen eigenthümlichen gelben Farbstoff, Pezigin genannt.

Wenn das Färbevermögen des Gelbholzes (Morus tinctoria) allgemein seinem Gehalte an zwei Farbstoffen, dem Morin und dem Maclurin zugeschrieben wird, so ist nach R. Benedikt und K. Hazura[2]) dabei anscheinend übersehen, dass aus den meisten im Handel vorkommenden Gelbholzextracten diese Stoffe nicht abgeschieden werden können, obgleich sie beim Färben ausgezeichnete Resultate geben.

1) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 94.
2) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 63 und 165.

Ferner ist das Maclurin kein eigentlicher Farbstoff, da es mit Thonerde gebeizte Fasern nur ganz schwach braungelb anfärbt, während reines Morin, in gleicher Weise ausgefärbt, ausserordentlich kräftige und echte rein gelbe Töne gibt. Zur Herstellung von Morin dienten Gelbholzextracte von 20° B. aus der Fabrik von R. Geigy in Basel und zwar solche, aus denen sich grössere Mengen eines gelben Bodensatzes ausgeschieden hatten. 20 Kilogrm. Extract wurden mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Salzsäure gut durchgerührt, absetzen gelassen, die tiefgelb gefärbte, aber klare Flüssigkeit abgezogen und der Rückstand so oft in gleicher Weise mit angesäuertem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb war. Dann wurde der Rückstand auf Tüchern gesammelt, scharf ausgepresst, zerrieben und an der Luft trocknen gelassen. Man erhält auf diese Weise 2 bis 4 Kilogrm. eines bräunlichgelben Pulvers, welches sich in so fern von dem direkt aus Gelbholz erhaltenen Rohmorin unterscheidet, als es sehr beträchtliche Mengen einer braun gefärbten amorphen Substanz enthält, welche sich offenbar beim Eindampfen des Extractes durch Oxydation eines seiner Bestandtheile gebildet hat. Zur Entfernung dieser Verunreinigung löst man das Rohmorin in Alkohol, filtrirt und setzt zur heissen Flüssigkeit 0,1 Volumen heisses Wasser zu. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisirte reine Morin abfiltrirt, das Filtrat am Rückflusskühler zum Sieden gebracht und neuerdings mit einer geringen Menge siedenden Wassers vermischt und krystallisiren gelassen. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis der letzte Zusatz von heissem Wasser keine Ausscheidung mehr hervorruft; fügt man dann noch mehr Wasser hinzu, so beginnt die Ausscheidung amorpher Massen, ein Zeichen, dass kein Morin mehr gewonnen werden kann. Die verschiedenen Krystallisationen werden vereinigt, nochmals in Alkohol gelöst und durch Zusatz von siedendem Wasser zum Auskrystallisiren gebracht. — Beim Schmelzen mit Aetzkali bildet das Morin, dessen Analyse zur Formel $C_{13}H_8O_6$ führt, Phloroglucin und Resorcin. Die N a c h w e i s u n g d e s R e s o r c i n s beruht auf der Bildung von Diazoresorufin: Man trägt in concentrirte Schwefelsäure, welche sich zweckmässig in einem Porzellanschälchen befindet, unter Umrühren etwas fein zerriebenes Natriumnitrit und sodann eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz ein, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, giesst in Wasser ein und übersättigt mit Ammoniak. Schüttelt man einen Theil der meist fluorescirenden Flüssigkeit mit Amylalkohol aus, so färbt sich dieser rein carmoisinroth, mit prachtvoller zinnoberrother Fluorescenz. Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass die beiden krystallisirbaren Bestandtheile des Gelbholzes analog zusammengesetzt sind, da sich beide durch einfache Reactionen in Phloroglucin und eine Säure von der Formel $C_7H_6O_4$ zerlegen lassen, indem Maclurin Protocatechusäure und Morin β-Resorcylsäure liefert. Maclurin und Morin sind wahrscheinlich isomer; denn es spricht Vieles dafür, dass auch dem Maclurin diese wasserstoffärmere Formel $C_{13}H_8O_6$ und nicht $C_{13}H_{10}O_6$ zukomme.

Nach C. L. Jackson[1]) wird Monoacetcurcumin $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)O_4$ erhalten, wenn man Curcumin mit Essigsäureanhydrid in geringem Ueberschuss und Natriumacetat auf dem Wasserbade etwa 16 Stunden erhitzt und das dunkelbraune, zähe Produkt wiederholt in Eisessig löst und mit Wasser fällt.

Ch. Dralle[2]) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um durch Einwirkung verschiedener Reagentien auf Hämatoxylin und Brasilin vielleicht zu Produkten zu gelangen, welche einen Schluss auf die Struktur dieser Körper zu ziehen gestatten. Der Zweck wurde jedoch nicht erreicht (vgl. S. 611).

Erhitzt man nach M. Wiedemann[3]) Brasilin ($C_{16}H_{14}O_5$) mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoff von 1,5 spec. Gew. in einer Retorte am Rückflusskühler mehrere Stunden lang, so erhält man Brasinol, $C_{16}H_{14}O_4$, welches gereinigt ein dunkelbraunes, amorphes Pulver darstellt.

Nach K. Buschka[4]) werden zur Gewinnung von Monobromacetylhämatoxylin 5 Grm. Acetylhämatoxylin in Eisessig gelöst, dann wird die gleiche Menge Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, tropfenweise hinzu gegeben. Es beginnt eine schwache Entwickelung von Bromwasserstoff und nach einstündigem Stehen wird die gebromte Verbindung durch eine wässerige Lösung von Schwefligsäure gefällt, abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in farblosen, feinen Nadeln aus, welche in Chloroform, Eisessig, Benzol löslich sind und nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 210° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel $C_{16}H_8BrO_6(C_2H_3O)_5$. — Beim Erhitzen mit Alkalien wird der Acetyläther verseift und das Bromhämatoxylin gebildet, welches sich, wie das Hämatoxylin in Kali- und Natronlauge mit blauer Farbe, in Ammoniak mit rother Farbe löst. Löst man das Acetylhämatoxylin in Eisessig und lässt zu der siedenden Flüssigkeit eine Lösung von Brom in Eisessig hinzutropfen, so beginnt nach kurzer Zeit unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoff eine reichliche Abscheidung eines dunkelroth gefärbten krystallisirten Körpers, welcher sich in Kalilauge mit rother, schnell schmutzig braun werdender Farbe löst. — In gleicher Weise wie das Acetylhämatoxylin kann auch das Acetylbrasilin in essigsaurer Lösung durch Einwirkung von Brom in der Kälte in ein Monobromtetracetylbrasilin, $C_{16}H_9BrO_5(C_2H_3O)_4$, übergeführt werden. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es bei weitem schwerer löslich ist als das Acetylbrasilin, in feinen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 203 bis 204°. Kalilauge verseift die Verbindung beim Erhitzen und löst das entstehende Brombrasilin wie das Brasilin mit rother Farbe. Auch darin verhält sich das Acetylbrasilin dem Acetylhämatoxylin ähnlich, dass bei Einwirkung des Bromes auf dasselbe bei 100°

1) Americ. Chem. Journ. 6 S. 77; Chemic. News 50 S. 63.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 372.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 194.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 683.

schon die Bromirung weiter geht und rothe Krystalle aus der Lösung ausgeschieden werden, welche wahrscheinlich ein mehrfach bromirtes Brasilin sind.

Nach Greshoff[1]) gibt Bixin, der Farbstoff aus Bixa orellana, schon bei 100° ein saures Sublimat und wird durch gleichzeitige Wirkung von Luft und Wasser allmählich entfärbt.

A. Belohoubek[2]) hält den löslichen schwarzen Farbstoff des Ebenholzes für Humussäure, den in Alkalien unlöslichen aber für Kohle, welche sich somit in der lebenden Pflanze gebildet hat. — Molisch hat bereits (1879) gezeigt, dass der schwarze Inhalt des Ebenholzes Humussäure und Humuskohle enthält, und dass derselbe durch einen langsamen Verwesungsprocess aus Gummi hervorgeht.

Nach C. D. Ekman in Bergvik, Schweden (D. R. P. Nr. 25 832), werden die zerkleinerten Farbhölzer in einem Kessel unter Druck mit einer Lösung von Natriumbisulfit oder dem Sulfite eines anderen Alkalis oder Erdalkalis erhitzt. Wird Blauholz bei 2 Atm. behandelt, so wird ein sehr reines Violettblau gewonnen; wird sodann bei 6 Atm. erhitzt, so erhält man ein ins Bräunliche ziehendes Blau.

E. Savigny in Newyork (Amer. P. 306 434) will zur Gewinnung von Farbholzextracten die Hölzer mit Seifenlösung auslaugen.

B. *Theerfarbstoffe.*

1. Farbstoffe der Benzolgruppe. Das Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 27 789) zur Herstellung violetter, blauer und grüner Farbstoffe der Rosanilinreihe ist im Wesentlichen eine Erweiterung der bekannten Synthese des Aurins und Benzaurins aus Phenol und Oxyabkömmlingen des Benzophenons unter Mitwirkung von Phosphorchlorür nach H. Caro und C. Gräbe (J. 1878. 1074). Von Benzophenonabkömmlingen werden verwendet: Tetramethyldiamidobenzophenon, Tetraäthyldiamidobenzophenon, Dimethylamidobenzophenon und das Diäthylderivat des p-Amidobenzophenons; von aromatischen Aminen: Diphenylamin, Phenyl-α-Naphtylamin, α-Dinaphtylamin, die tertiären Alkylabkömmlinge von Anilin, Orthotoluidin, α-Naphtylamin, Orthoanisidin, Methaphenylendiamin und Chinolin. — Das Carbonyl der Amidobenzophenone wirkt ebensowenig wie das der entsprechenden Oxyketone unmittelbar auf aromatische Kohlenwasserstoffreste ein; es ist daher wie bei der Synthese des Aurins die Mitwirkung von Phosphorchlorür oder Phosphoroxychlorid erforderlich. Aehnlich wirken Chlorkohlenoxyd, Phosphorchlorid, die Brom- und Jodverbindungen des Phosphors, Phosphoroxybromid und Phosphorsulfochlorid. Die Condensation tritt auch bei Gegenwart von Chloraluminium ein und bei Anwendung der

1) Rec. trav. chim. 3 S. 165.
2) Chem. Centralbl. 15 S. 566.

genannten secundären Basen erfolgt dieselbe durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Die an sich indifferenten Amidoketone werden dadurch in reactionsfähigere Zwischenprodukte aus der Klasse der Benzophenonhaloidabkömmlinge übergeführt. Werden 2 Th. Tetrametyldiamidobenzophenon mit 1 Th. Phosphorchlorür in der Kälte gemischt, so tritt bald unter freiwilliger Erwärmung der Mischung eine rasch zunehmende Blaufärbung ein. Bei Anwendung grösserer Mengen ist äussere Abkühlung oder die Gegenwart indifferenter Lösungs- und Vertheilungsmittel (Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w.) erforderlich, da sonst die Reactionswärme sich leicht bis zur Zerstörung des entstandenen Produktes steigern kann. Schliesslich wird eine tiefblaue Masse von grünem oder kupferfarbigem Metallglanz erhalten. Dieselbe enthält als wesentlichen Bestandtheil einen äusserst unbeständigen blauen, basischen Farbstoff, welcher sich in Wasser, Alkohol und Chloroform löst und durch Zusatz von Ligroin zu der Chloroformlösung in fester Form, frei von unverbundenen Phosphorverbindungen, abgeschieden werden kann. Dieser Farbstoff lässt sich nicht unzersetzt trocknen; seine stark blauen Lösungen entfärben sich langsam beim Stehen in der Kälte und schnell beim Erwärmen. Wird die wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so tritt sofort Rückbildung der Ketonbase ein. Ebenso zersetzlich sind seine Metallchloridverbindungen, welche auf Zusatz von Kochsalz und Chlorzink, von Quecksilber- oder Platinchlorid zu der wässerigen Lösung in Form krystallinischer Niederschläge gefällt werden. In der Kälte fixirt sich der Farbstoff auf Seide und tannirter Baumwolle mit blauer Farbe; diese Färbungen verschwinden aber allmählich beim Aufbewahren und sofort beim Erwärmen oder Dämpfen. Das durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin von überschüssigen Phosphorverbindungen völlig befreite Produkt löst sich zunächst unverändert in reinem Dimethylanilin. Bei Anwendung von technischem, Monomethylanilin haltigem Dimethylanilin entsteht sofort eine stark gelbe, beim Erhitzen mit Salzsäure wieder verschwindende Färbung. Selbst beim Erwärmen der Dimethylanilinlösung tritt keine oder nur spurenweise Condensation zu Methylviolett ein. Eine solche erfolgt aber äusserst leicht und glatt auf Zusatz von Phosphorchlorür oder eines seiner vorgenannten Ersatzmittel. Salzsaures Dimethylanilin ist ohne Einwirkung. — Die Bildung dieser reactionsfähigen Zwischenprodukte und deren Umwandlung in Farbstoffe lässt sich leicht vereinigen, wenn man das Gemisch gleicher Moleküle je eines der genannten Amidobenzophenone und aromatischen Amine mit Phosphorchlorür oder einem seiner erwähnten Ersatzmittel während einiger Zeit sich selbst überlässt. In vielen Fällen beendigt sich die Reaction bereits durch die freiwillig eintretende Erwärmung; in anderen ist es erforderlich, dieselbe durch Erhitzen auf 100° und darüber zu unterstützen. Stets ist es vortheilhaft, einen Ueberschuss des aromatischen Amins anzuwenden, um die Mischung möglichst neutral und flüssig zu erhalten. Die Farbstoffe, welche durch Condensation der tetraalkylirten

Diamidobenzophenone mit den genannten aromatischen Aminen entstehen, sind violett bis blau und besitzen im Allgemeinen den Charakter des Methylviolett; die entsprechenden Farbstoffverbindungen der dialkylirten Amidobenzophenone sind grün und in ihrem Verhalten dem Malachitgrün ähnlich. Zu letzteren gehören auch die grünen Farbstoffe aus Chinolin und den Alkylderivaten des Diamidobenzophenons. — Zur Darstellung des krystallisirten Methylviolett und seiner Homologen werden in einem glasirten Rührkessel 10 Kilogrm. fein gepulvertes und trockenes Tetramethyldiamidobenzophenon in 20 Kilogrm. Dimethylanilin heiss gelöst und in die kalt gerührte Mischung 6 Kilogrm. Phosphorchlorür eingetragen. Die Reaction tritt sofort ein. Die Mischung erwärmt sich und wird in Folge der Bildung des beschriebenen Zwischenproduktes stark blau und dünnflüssig. Nach kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der Masse und unter lebhafter, durch äussere Abkühlung zu mässigender Wärmeentwickelung erstarrt dieselbe zu einem metallisch grünen Krystallbreie von Methylviolett. Nach mehrstündigem Stehen wird das Produkt in heissem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrome abdestillirt. Die rückständige Farbstoffbase wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und in der zur Bildung ihres neutralen Chlorhydrates erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure heiss gelöst. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich der Farbstoff auf Zusatz von Kochsalzlösung in amorpher, während des Erkaltens krystallinisch werdender Form ab, durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man denselben in grossen, gut ausgebildeten Krystallen. Der Farbton desselben entspricht dem des benzylirten Methylviolett 5 B.

Bei Anwendung von Ersatzmitteln des Phosphorchlorürs kann man folgendermaassen verfahren: In eine Mischung von 25 Kilogrm. Dimethylanilin mit 10 Kilogrm. Phosphoroxychlorid werden 10 Kilogrm. fein gepulvertes Tetramethyldiamidobenzophenon unter Umrühren nach und nach eingetragen. Die Farbstoffbildung erfolgt unter den beschriebenen Erscheinungen. Der Reactionsverlauf ist weniger energisch als bei Anwendung des Phosphorchlorürs und wird durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Ersetzt man das Phosphorchlorür durch gasförmiges Chlorkohlenoxyd, so empfiehlt sich die Anwendung indifferenter Lösungs- oder Vertheilungsmittel, weil die Mischung sonst leicht erstarrt, ehe die erforderliche Gasmenge eingeleitet ist. 10 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon werden z. B. mit 25 Kilogrm. Dimethylanilin gemischt und 4 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd, gelöst in der zwei- bis dreifachen Menge Toluol, unter Umrühren zugesetzt. Aus der schliesslich krystallinisch erstarrten Schmelze wird zunächst das Toluol mit Wasserdämpfen abdestillirt, der Rückstand alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin von der Farbstoffbase durch Destillation im Wasserdampfstrom getrennt. Auf diesem Wege lässt sich der synthetische Aufbau des Methylvioletts aus Dimethylanilin und Chlorkohlenoxyd bewerkstelligen, indem man der bekannten Darstellung des

Tetramethyldiamidobenzophenons die Umwandlung dieser Ketonbase in den Farbstoff unmittelbar folgen lässt. — In derselben einfachen Weise verläuft die Darstellung der homologen Methylviolette durch Combination des Tetraäthyldiamidobenzophenons mit Dimethylanilin bezw. der methylirten oder äthylirten Ketonbasen mit den tertiären Aethyl-, Isobutyl- und Amylderivaten des Anilins und Orthotoluidins. 2 Kilogrm. Tetraäthyldiamidobenzophenon werden z. B. mit 3 Kilogrm. Diäthylanilin gemischt und dazu eine Lösung von 1 Kilogrm. Phosphorchlorür in 2 Kilogrm. Diäthylanilin gesetzt. Die fernere Behandlung und Aufarbeitung ist wie die des Methylvioletts. Durch Kochsalzlösung wird der Farbstoff amorph gefällt. Dies Aethylviolett färbt bläuliche Töne, ähnlich, aber lebhafter, wie Methylviolett 6 B. — 2 Kilogrm. Tetraäthyldiamidobenzophenon, gemischt mit 4 Kilogrm. Diamylanilin, werden mit 1,5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid versetzt. Schliesslich wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine feste, metallglänzende Schmelze entstanden ist. Dieselbe wird zerkleinert, mit kaltem Wasser gewaschen und dann unter allmählichem Zusatz von wässeriger Oxalsäurelösung in siedendem Wasser gelöst. Auf ferneren Zusatz von Oxalsäure scheidet sich dann ein schwer lösliches Oxalat ab. Die in der Kälte rothviolette Fällung setzt sich in der heissen Flüssigkeit in charakteristischer Weise zu stark glänzenden, hellgrünen Krystallen um, deren Menge sich beim Abkühlen vermehrt. Das Methylamylviolett färbt ähnlich wie Methylviolett 6 B, ist aber säurebeständiger.

Zur Darstellung der benzylirten Violette werden 2 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon mit 2 Kilogrm. Dibenzylanilin und 1,8 Kilogrm. Phosphoroxychlorid gemischt. Die Mischung wird zunächst so lange gerührt, bis die freiwillig eintretende Erwärmung nachlässt, und dann bis zur Bildung einer homogenen, bronzeglänzenden Schmelze kurze Zeit auf 120° erhitzt. Das Benzylviolett wird mit siedendem Wasser behandelt und aus den erhaltenen Auszügen durch Kochsalz gefällt. Dasselbe färbt ein Violett von sehr blauem Ton und verträgt starken Säurezusatz beim Färben. In derselben Weise entstehen violettblaue Farbstoffe durch Combination des Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenons mit Methyl-, Aethyl-, Isobutyl- und Amylbenzylanilin bezw. Benzylorthotoluidin. — Zur Darstellung der phenylirten Violette werden 2 Kilogrm. Diphenylamin und 3 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon in 10 Kilogrm. Toluol gelöst, mit 1,9 Kilogrm. Phosphorchlorür gemischt, und während einer Stunde am Rückflusskühler bis zum schwachen Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Letzteres wird dann im Wasserdampfstrom abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und überschüssiges Diphenylamin durch Behandlung mit Benzol oder Ligroin entfernt. Zur ferneren Reinigung löst man den Farbstoff in heisser, starker Salzsäure und fällt die filtrirte Lösung durch Wasser. Das phenylirte Violett ist löslich in Alkohol mit violettblauer Farbe und färbt im stark angesäuerten Bade. — Ein ähnliches Resultat erhält man durch zweistündiges Erhitzen eines

Gemisches gleicher Theile Diphenylamin und Tetramethyldiamidobenzophenon mit der doppelten Menge Schwefelsäure von 66° B. auf 150°. Die Schmelze wird durch Wasser gefällt und der ausgeschiedene Farbstoff in der angegebenen Weise gereinigt. Z. B. wird eine Mischung von 2 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon, 4 Kilogrm. Methyldiphenylamin und 8 Kilogrm. Toluol mit 1,5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid versetzt und auf dem Wasserbade 3 bis 4 Stunden erwärmt. Dann werden durch Erhitzen mit überschüssiger starker Natronlauge die Basen in Freiheit gesetzt und die Toluollösung derselben nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Ligroin und Filtriren durch allmählichen Zusatz von Eisessig gefällt. Zur Ueberführung in eine geeignete Handelsform kann man den Farbstoff in Wasser lösen und aus der wässerigen Lösung durch Oxalsäure in Gestalt seines krystallinischen Oxalats abscheiden. Die in der Kälte voluminöse, im durchfallenden Lichte rothviolette Fällung nimmt beim Erwärmen oder Trocknen grünen Metallglanz an und ist leicht in heissem Wasser löslich. Dies phenylirte Methylviolett färbt blauviolett. — Aehnliche in Wasser schwerer lösliche Farbstoffe von blauerem Ton entstehen in derselben Weise durch Condensation des tetraalkylirten Diamidobenzophenons mit den anderweitigen Alkylderivaten des Diphenylamins.

Zur Darstellung von Oxy- und Amidoderivaten des Methylvioletts werden 1,5 Kilogrm. Dimethylorthoanisidin mit 1 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon und 0,7 Kilogrm. Phosphoroxychlorid gemischt. Nach beendigter Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Darstellung verläuft wie die des Methylvioletts. Die Farbstoffbase wird von dem überschüssigen Dimethylanisidin durch Destillation mit Wasserdampf getrennt und durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Ausfällen mit Kochsalz in ihr äusserst leicht in Wasser lösliches Chlorhydrat übergeführt. Dies methoxylirte Methylviolett färbt sehr lebhafte violettblaue Töne. — Ersetzt man das Anisidinderivat durch das Tetramethylmetaphenylendiamin, so entsteht unter den gleichen Bedingungen ein ebenfalls sehr leicht in Wasser löslicher Farbstoff. Derselbe färbt schwärzlichblauviolett.

Blaue Farbstoffe erhält man durch Anwendung der Naphtylaminverbindungen. 10 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon werden z. B. mit 25 Kilogrm. Dimethylalphanaphtylamin gemischt und 7,5 Kilogrm. Phosphoroxychlorid zugesetzt. Man überlässt die Mischung zunächst sich selbst und beendigt dann die Reaction auf dem Wasserbade. Die tiefblaue, kupferglänzende Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Natronlauge übersättigt und das überschüssige Dimethylnaphtylamin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Das aus der rückständigen Farbstoffbase dargestellte Chlorhydrat ist leicht in Wasser löslich und färbt röthlichblau. Aus den tertiären Aethyl-, Isobutyl-, Amyl- und Benzylderivaten des Alphanaphtylamins entstehen in der bei der Darstellung der analogen Triphenylcarbinol-Verbindungen beschriebenen

Weise durch Combination mit dem tetramethylirten oder tetraäthylirten Diamidobenzophenon die entsprechenden alkylirten Amidoderivate des Naphtyldiphenylcarbinols. Mit steigendem Moleculargewicht geht die Nüance dieser schönen und sehr verwendbaren Farbstoffe in ein reineres, auch bei künstlichem Lichte weniger rothstichiges Blau über. — In einem flachen, für Heizung und Kühlung eingerichteten emaillirten Rührkessel werden z. B. 10 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon mit 9 Kilogrm. Alphaphenylnaphtylamin gemischt und 7 Kilogrm. Phosphoroxychlorid zugesetzt. Unter beständigem Rühren lässt man die freiwillig eintretende Reaction sich grösstentheils beendigen, bis die halbflüssige Schmelze Neigung zum Erstarren zeigt. Dann erwärmt man allmählich und erhält die Temperatur schliesslich auf 110° während etwa $^1/_4$ Stunde. Das nach dem Erkalten feste, metallglänzende Produkt wird zerkleinert, zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und dann in etwa 1000 Liter siedendem Wasser gelöst. Die durch Abschäumen und Absitzenlassen geklärte Lösung wird filtrirt und unter Zusatz von 1 Liter Salzsäure mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff kann durch Umlösen in Wasser vollends gereinigt werden. Derselbe färbt im schwach angesäuerten Bade ein äusserst reines und lebhaftes Blau, dessen Ton auch bei künstlichem Lichte nicht in das Röthliche spielt. Der entsprechende Farbstoff aus dem tetraäthylirten Keton ist ein grünstichiges Blau. — Durch Condensation der Ketonbasen mit Alphadinaphtylamin werden spritlösliche Farbstoffe erhalten, welche sich nur äusserst schwer in Wasser lösen und blaue, schwach in das Grünliche ziehende Färbungen liefern. — Die Alkylderivate der secundären Naphtylbasen verhalten sich ähnlich wie das Methyldiphenylamin und erzeugen violettblaue Farbstoffe.

Zur Herstellung des Malachitgrün werden gleiche Theile Dimethylamidobenzophenon und Phosphorchlorür auf 60 bis 70° erwärmt, bis die dickflüssige, tief grünlich gelbe Lösung des Zwischenproduktes entstanden ist. Dann wird die doppelte Gewichtsmenge Dimethylanilin zugesetzt und die sich sofort grün färbende Masse bis zur Bildung einer festen kupferglänzenden Schmelze auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbstoffbase wird dann vom überschüssigen Dimethylanilin durch Destillation mit Wasserdampf getrennt, in ihr neutrales Chlorhydrat übergeführt und die Lösung des letzteren durch Kochsalz und Chlorzink gefällt. Der Farbstoff zeigt das Verhalten des Malachitgrün. — Aus dem Diäthylketon und Diäthylanilin wird in derselben Weise ein gelblich grüner Farbstoff von den Eigenschaften des Brillantgrün erhalten. Aehnlich sind die Farbstoffverbindungen mit den tertiären Isobutyl- und Amylderivaten des Anilins. — Zur Darstellung des Chinolingrün werden 2 Kilogrm. reines Chinolin mit 1,4 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon gut gemischt und 0,9 Kilogrm. Phosphorchlorür zugesetzt. Unter lebhafter, durch Abkühlung zu mässigender Reaction färbt sich die Mischung vorübergehend violettblau und geht schnell in eine halbfeste dunkelblaugrüne, metallglänzende Schmelze über. Schliesslich

wird die Farbstoffbildung durch $^1/_2$stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das nach dem Erkalten feste Produkt wird in heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Aus der Mutterlauge wird das unverbrauchte Chinolin durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf wiedergewonnen. Das Chinolingrün färbt thierische Faser und tannirte Baumwolle bläulichgrün. — Tetraäthylirtes Keton gibt in derselben Weise einen gelblicheren Farbstoff. — Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd (Phosgen) auf Dimethylanilin, Diäthylanilin unter Bildung der entsprechenden Säurechloride und Ketonbasen treten auch färbende Nebenprodukte auf. Die Farbstoffbildung gestaltet sich aber nach Beobachtungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. Nr. 26016) zur Hauptreaction, wenn die Einwirkung des Chlorkohlenoxydes auf die genannten tertiären Basen durch die Gegenwart eines energisch wirkenden Condensationsmittels, wie Aluminiumchlorid, unterstützt wird. Aus Dimethyl- und Diäthylanilin lassen sich auf diesem Wege violette Farbstoffe der Triphenylmethanreihe in einfachster Weise darstellen und ähnliche Farbstoffe werden durch Ausdehnung dieser Reaction auf eine grosse Reihe von tertiären aromatischen Monaminen erhalten. Es werden z. B. in 40 Kilogrm. Dimethylanilin 10 Kilogrm. Aluminiumchlorid eingetragen und darauf allmählich unter stetem Umrühren und bei einer 30° nicht erheblich übersteigenden Temperatur 6 Kilogrm. Chlorkohlenoxyd zugesetzt; letzteres kann man sowohl in gasförmigem, als verflüssigtem Zustande anwenden, oder man bedient sich seiner Auflösung in Benzol oder ähnlichen indifferenten Lösungsmitteln. Die Farbstoffbildung beginnt sofort und beendigt sich bei einer Temperatur von 20 bis 30° nach Ablauf von 5 bis 6 Stunden. Die Aufarbeitung des erhaltenen Produktes lässt sich in verschiedener Weise bewerkstelligen. Man behandelt z. B. dasselbe zunächst im Wasserdampfstrome bis zur Entfernung der flüchtigen Produkte und fällt den Farbstoff aus der erhaltenen Lösung durch Kochsalz. Bei geeigneter Verdünnung scheidet sich das Methylviolett in Krystallen ab und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Ueberführen in sein schön krystallisirendes Sulfat oder Oxalat vollends reinigen. — In ganz entsprechender Weise verfährt man bei der Darstellung der entsprechenden violetten Farbstoffe aus Methyläthylanilin und Diäthylanilin.

Das Verfahren zur Darstellung von tetraalkylirten Diamidobenzhydrolen und zur Umwandlung derselben in Leukobasen der Rosanilingruppe von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 27032) gründet sich auf die Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol. Das Hydroxyl des secundären Alkoholes tritt dabei mit einem Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffes als Wasser aus und wird durch den gebildeten Rest ersetzt. Zur Einführung der für die Farbstoffbildung erforderlichen Amidogruppen wird das Benzhydrol durch seine

Paraamidoabkömmlinge und solche mit den primären, secundären und tertiären aromatischen Aminen durch Wasserentziehung vereinigt. Diese Condensation erfordert weder hohe Temperaturen, noch die Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink. Die Salze der Hydrolbasen wirken auf eine Reihe von aromatischen Aminen bereits in der Kälte und schneller und vollständiger bei Wasserbadtemperatur ein. Die Condensation erfolgt in wässeriger, alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung, je nach den Löslichkeitsverhältnissen der angewendeten Verbindungen. Die Condensationsprodukte sind Leukobasen der Rosanilingruppe, welche sich nach bekannten Methoden zu Farbstoffen oxydiren lassen. In einzelnen Fällen kann man letztere durch Behandeln mit Schwefelsäure, durch Methyliren, Aethyliren, Benzyliren, Phenyliren u. s. w. in anderweitige Farbstoffderivate umwandeln. Unterwirft man die Leukobasen einer gleichen Behandlung mit substituirenden Mitteln, so können die erhaltenen Produkte durch nachfolgende Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden. — Zur Herstellung der Hydrolbasen werden z. B. 100 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon in einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Eisenkessel in 1000 Kilogrm. Amylalkohol eingetragen, in welchem zuvor 60 Kilogrm. festes Natronhydrat heiss gelöst sind. Die Mischung wird dann auf 120 bis 130° erhitzt und unter anhaltendem Rühren nach und nach mit 80 Kilogrm. Zinkstaub versetzt. Nach etwa 48stündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur ist die Reduction der Ketonbase grösstentheils vollendet. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass eine Probe der Mischung beim Erkalten kein Keton mehr ausscheidet und die durch Uebersättigen mit Eisessig auftretende Blaufärbung nicht mehr an Intensität zunimmt. Man lässt dann absitzen, trennt die Lösung von dem Niederschlage und treibt den Amylalkohol im Wasserdampfstrome ab. Zur ferneren Reinigung wird das nach dem Erkalten feste und harzartige Produkt zunächst mit Wasser gewaschen und dann in einem Gemische von 100 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. mit 250 Liter Wasser kalt gelöst. Die saure und filtrirte Lösung wird mit 1500 Liter Wasser verdünnt und durch allmählichen Zusatz von Natronlauge fractionirt gefällt. Die Fractionen, welche sich ausscheiden, bis die anfänglich grüne Lösung die rein blaue Farbe der neutralen Hydrosalze angenommen hat, bestehen grösstentheils aus unveränderter Ketonbase. Die bleibende Lösung wird dann durch überschüssige Natronlauge vollends gefällt und die abgeschiedene Hydrolbase filtrirt, gewaschen, gepresst und entweder in feuchtem Zustande weiter verarbeitet oder bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. — In derselben Weise verläuft die Darstellung des Tetraäthyldiamidobenzhydrols aus dem Tetraäthyldiamidobenzophenon. Zur Condensation der Hydrolbasen mit aromatischen Aminen werden z. B. 2 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol in 1,2 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Liter Wasser gelöst, dann mit 1 Kilogrm. salzsaurem Anilin versetzt. Die Condensation ist bei Wasserbadtemperatur in 4 bis 5 Stunden beendet.

Man macht darauf die Lösung alkalisch, destillirt mit Wasserdämpfen das unangegriffene Anilin ab und trennt die ausgeschiedene Leukobase von der alkalischen Flüssigkeit. Der aus dieser Leukobase durch Oxydation darstellbare Farbstoff ist ein röthliches Violett. In derselben Weise und mit ähnlichem Resultate verläuft die Condensation des Orthotoluidins. — Oder es werden 2 Kilogrm. α-Naphtylamin in 50 Liter Alkohol heiss gelöst, 1,6 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. zugesetzt und darauf eine heisse Mischung von 4 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol und 20 Liter Alkohol eingetragen. Die Condensation beendigt sich in der Siedhitze nach einigen Stunden oder nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Abscheidung der entstandenen Leukobase versetzt man mit Alkali im Ueberschusse, destillirt den Alkohol grösstentheils ab und fällt den Destillationsrückstand vollends mit Wasser. Die abgeschiedene Base lässt sich durch Umlösen aus Benzol reinigen. Durch Oxydationsmittel, z. B. Chloranilin, wird sie in einen blauen Farbstoff übergeführt. Derselbe ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Bei der Verwendung secundärer Amine werden z. B. 5 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol in 3,5 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Liter Wasser gelöst, mit einer Lösung von 2 Kilogrm. Monomethylanilin in 2,5 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Liter Wasser gemischt und 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Natronlauge übersättigt, das unverbrauchte Methylanilin im Wasserdampfstrome abdestillirt und die Leukobase filtrirt und gewaschen. Dieselbe lässt sich zu einem Violett von der Tönung des Methylviolett 3 B oxydiren. Aehnlich verfährt man bei der Anwendung von Methyl- und Amylanilin. — Ferner werden 2 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol in 2,2 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Liter Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1,3 Kilogrm. Benzylanilin in 0,8 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 5 Liter Alkohol 10 bis 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Abscheidung der Leukobase erfolgt in vorstehend beschriebener Weise. Der entsprechende Farbstoff ist ein bläuliches Violett. — Zur Darstellung der Leukobase des krystallisirten Methylviolett wird in 100 Liter verdünnte Schwefelsäure, welche 20 Kilogrm. Monohydrat enthalten, unter Umrühren so viel Tetramethyldiamidobenzhydrol in feuchtem Zustande kalt eingetragen, bis die anfangs grüne Lösung durch Neutralisation eine bläuliche Färbung annimmt. Dann setzt man 20 Kilogrm. Dimethylanilin hinzu. Die durch diesen Zusatz stark blau gewordene Flüssigkeit wird nach 12stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wieder grün, unter reichlicher Abscheidung der Leukobase. Zur vollständigen Beendigung der Condensation erwärmt man die Mischung noch 3 Stunden im Wasserbade, setzt dann Natronlauge im Ueberschusse hinzu, treibt das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdampf ab und trennt die ausgeschiedene Leukobase von der alkalischen Flüssigkeit. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in verdünnter salz-

saurer Lösung nach dem für die Darstellung des Bittermandelölgrüns aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan üblichen Verfahren liefert diese Leukobase ein Methylviolett, welches durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Dieses krystallisirte Methylviolett färbt ein bläuliches Violett von der Tönung des benzylirten Methylviolett 5 B. In derselben Weise lässt sich die methylirte oder äthylirte Hydrolbase mit Diäthylanilin und Methyläthylanilin vereinigen. — Nach einem ferneren Vorschlage werden 5 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol in 3,5 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 20 Liter Alkohol gelöst. Dann wird die Lösung unter Zusatz von 5 Kilogrm. Dibenzylanilin einige Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolbase erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtrirt und aus dem Filtrate die Leukobase durch Natronlauge abgeschieden. Der durch Oxydation darstellbare Farbstoff ist ein bläuliches Violett. — Oder es werden 2 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol und 1,5 Kilogrm. Methyldiphenylamin mit 10 Liter Alkohol gemischt und vorsichtig mit so viel Schwefelsäure von 66° B. versetzt, bis die anfänglich auftretende Blaufärbung verschwindet. Dann wird die Condensation durch 6stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt, überschüssiges Alkali zugesetzt und nach dem Erkalten die abgeschiedene Leukobase von der alkoholischen Mutterlauge getrennt. Durch Behandeln mit kaltem Alkohol lässt sich die Base reinigen und durch Oxydation in ein Violett von sehr blauem Farbtone überführen. — 10 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzhydrol, 6 Kilogrm. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 50 Liter Wasser werden unter Zusatz von 10 Kilogrm. Dimethylalphanaphtylamin 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Lösung alkalisch gemacht und überschüssiges Dimethylnaphtylamin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die so erhaltene Leukobase liefert bei der Oxydation einen röthlich blauen Farbstoff.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. Nr. 29 060) beschreibt ferner die Herstellung einer neuen Reihe von basischen Farbstoffen, Auramine genannt. Die einfachsten Glieder dieser Reihe sind rein gelbe Farbstoffe, welche aus den tetraalkylirten Diamidobenzophenonen bezieh. deren eben erwähnten Halogenabkömmlingen durch Einwirkung von Ammoniak auf den Methanrest entstehen. Aus diesen Farbstoffen lassen sich Phenyl-, Tolyl-, Naphtyl-Auramine u. a. von rötherem oder braunerem Ton durch Erhitzen mit Anilin, dessen Homologen und im Benzolkern substituirten Derivaten, Naphtylamin u. s. w. unter Ammoniakaustritt darstellen. Dieselben substituirten Auramine erhält man ferner ganz allgemein durch unmittelbare Einwirkung der betreffenden Amine auf die genannten Ketonbasen bezieh. deren Halogenabkömmlingen. Bei Anwendung von Tetramethyldiamidobenzophenon und Tetraäthyldiamidobenzophenon wurden praktisch verwerthbare Erfolge bis jetzt erhalten mit Ammonik, Anilin; Para- und Orthotoluidin, Metaxylidin und -Phenylendiamin, Cumidin, α- und β-Naphtylamin. Freies Ammoniak wirkt nicht auf die Ketonbasen, leicht

aber auf deren Halogenabkömmlinge ein. Wird z. B. das vorhin erwähnte, durch Behandlung von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phosphorchlorür in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels erzeugte Produkt unter guter Abkühlung mit concentrirtem Ammoniak vermischt, so tritt sofort Gelbfärbung ein und nach einiger Zeit scheidet sich das Auramin in krystallinischer Form ab. Vortheilhafter ist die unmittelbare Einwirkung der Ketonbasen, welche sich durch Erhitzen mit Salmiak, essigsaurem, weinsaurem, benzoësaurem Ammonium oder Rhodanammonium, namentlich unter Mithilfe von Chlorzink oder ähnlichen Wasser entziehenden Mitteln leicht in Auramine überführen lassen. — In einen mit Oel- oder Luftbad versehenen, auf ungefähr 200° vorgeheizten emaillirten Kessel wird z. B. eine innige Mischung von 25 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon, 25 Kilogrm. Salmiak und 25 Kilogrm. Chlorzink eingetragen. Allmählich schmilzt die Mischung zusammen und färbt sich tief gelb. Um das Zusammenschmelzen der Masse zu befördern, wird dieselbe von Zeit zu Zeit kräftig durchgerührt. Bei einer Temperatur im Inneren der Schmelze von etwa 150 bis 160° beendigt sich die Farbstoffbildung in 3 bis 5 Stunden. Man erkennt das Ende der Einwirkung daran, dass sich eine Probe des Schmelzproduktes nahezu vollständig in heissem Wasser löst. Die nach dem Erkalten feste Masse wird dann zerkleinert und zunächst mit kaltem, schwach Salzsäure haltigem Wasser bis zur Entfernung der Hauptmenge des überschüssigen Salmiak und Chlorzinkes behandelt. Man erschöpft den Rückstand sodann mit heissem Wasser und fällt die von etwa unangegriffener Ketonbase filtrirten Auszüge mit Chlornatrium. Der krystallinische Niederschlag kann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig gereinigt werden. Der Farbstoff ist das Chlorhydrat einer farblosen Base, welche mit Säuren stark gelb gefärbte, meist gut krystallisirende Salze bildet. Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser sind: das Chlorhydrat, Sulfat und Acetat; schwerer löslich die Chlorzinkdoppelverbindung und schwer oder kaum löslich in der Kälte das jodwasserstoffsaure und rhodanwasserstoffsaure Salz. Die Lösungen in Wasser und Alkohol besitzen keine Fluorescenz. Auf Zusatz von Mineralsäuren zu denselben zeigt sich anfangs keine Veränderung; beim längeren Stehen in der Kälte und schnell beim Erhitzen tritt indessen Entfärbung ein unter Rückbildung der Ketonbase und Abspaltung von Ammoniak. Durch alkalische Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, wird die alkoholische Lösung in der Kälte langsam entfärbt. Auf Wasserzusatz scheidet sich ein farbloses krystallinisches Reductionsprodukt aus, dessen kaum gefärbte essigsaure Lösung beim Erwärmen sofort eine tiefblaue Farbe annimmt. Dieser Vorgang beruht auf Spaltung des Reductionsproduktes in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzhydrol. Beim Erhitzen des Auramins mit Anilin bis zum Sieden des letzteren färbt sich die Mischung unter Ammoniakentwickelung orangeroth und enthält dann das orangegelb färbende Phenylauramin.

Auramin ist ein gelber basischer Farbstoff, welcher sich allein oder in Gemischen mit basischen Anilinfarbstoffen, ähnlich wie Chrysanilin oder Flavanilin, verwenden lässt. Die Färbungen sind rein gelb und genügend licht- und seifenbeständig. — Ein dem vorstehend beschriebenen durchaus ähnliches Produkt erhält man durch Anwendung des Tetraäthyldiamidobenzophenons an Stelle der methylirten Ketonbase. — Durch Erhitzen mit den entsprechenden aromatischen Aminen lassen sich die Auramine leicht in Phenyl-, Tolyl-, Naphtyl- u. dergl. Substitutionsverbindungen überführen. Nach Beendigung der die Substitution begleitenden Ammoniakentwickelung wird der Ueberschuss des angewendeten Amins durch Wasserdampf entfernt und der Farbstoff durch Anwendung bekannter Methoden abgeschieden. Die substituirten Amine aus den Halogenverbindungen der Ketonbasen werden von sämmtlichen primären und secundären aromatischen Aminen mit Ausnahme der vorhin genannten phenylirten und naphtylirten Abkömmlinge des Anilins und α-Naphtylamins, mit derselben Leichtigkeit wie durch Ammoniak bereits in der Kälte oder beim Erwärmen in substituirte Auramine übergeführt, so dass dieser Vorgang sich geradezu zu einem empfindlichen Nachweis der Amido- und Imidgruppen verwerthen lässt. Für die technische Darstellung der substituirten Auramine müssen indessen diese Methoden vor der unmittelbaren Behandlung der Ketonbasen mit den substituirenden Aminen zurücktreten, welche man vortheilhaft in Form ihrer Chlorhydrate anwendet. — Es werden z. B. 10 Kilogrm. Tetramethyldiamidobenzophenon und 23 Kilogrm. salzsaures Metaxylidin innig gemischt und in einem glasirten, mit Rührwerk versehenen Kessel etwa 4 Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Mischung schmilzt bald zusammen, färbt sich tief rothgelb und nimmt schliesslich grünen Metallglanz an. Die Einwirkung ist beendigt, wenn eine Probe sich nahezu vollständig in Wasser löst. Die Schmelze wird dann mit Wasser ausgekocht und die filtrirte Lösung nach dem Erkalten mit Natronsalpeter gefällt. Der Farbstoff scheidet sich dabei in orangegelben Flocken aus. Das erhaltene Salz des Metaxylylauramins ist in kaltem, mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser leicht löslich. Durch Mineralsäuren wird die Lösung beim Erwärmen schnell unter Rückbildung der Ketonbase und Abspaltung von Metaxylidin entfärbt. Der Farbstoff fixirt sich leicht auf thierische Faser und tannirter Baumwolle mit goldgelber Farbe. — Nach demselben Verfahren liefert das Tetramethyl- bezieh. Tetraäthyldiamidobenzophenon beim Erhitzen mit den Chlorhydraten von Cumidin und Orthotoluidin ähnliche goldgelbe Farbstoffe. Die mit Anilin und Paratoluidin erzeugten Phenyl- bezieh. Paratolylauramine färben orangeroth. Der entsprechende Metaphenylendiaminfarbstoff ist orangebraun, die α- und β-Naphtylauramine liefern bräunlichgelbe Töne. Keines der genannten substituirten Auramine hat sich bisher in krystallisirter Form erhalten lassen. Bei ihrer Behandlung mit Mineralsäuren und Reductionsmitteln treten die beim Auramin beschriebenen charakteristischen Erscheinungen auf.

Lässt man nach Angabe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. Nr. 28 318) ameisensaures Chlormethyl oder Brommethyl auf Dimethylanilin, Diäthylanilin oder Methyläthylanilin in Gegenwart von Chloraluminium einwirken, so werden blauviolette Farbstoffe gebildet. Zur Darstellung von Aethylviolett trägt man z. B. in 45 Kilogrm. Diäthylanilin unter Abkühlung von 15 Kilogrm. Aluminiumchlorid ein und lässt 10 Kilogrm. ameisensaures Chlormethyl einfliessen. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und ist nach mehrtägigem Stehen bei Temperaturen unter 40° beendet. Der gebildete Farbstoff wird durch Auflösen in Wasser, Aussalzen und Trocknen bei 60° in fester Form erhalten; derselbe zeigt die Stärke des „Benzylviolett 6 B extra", ist aber etwas blauer.

Nach F. Machenhauer in Reddish bei Manchester (D. R. P. Nr. 29 064) wird zur Herstellung eines gelben Farbstoffes eine erhitzte Lösung von 1 Th. Azulin in 20 Th. Eisessig mit 3 Th. Salpetersäure oder der äquivalenten Menge Salpetrigsäure oder einem salpeter- oder salpetrigsauren Salze behandelt, worauf sich die blaue Farbe in eine gelbe umwandelt. Der Farbstoff scheidet sich beim Abkühlen der Flüssigkeit aus oder kann auch durch Zusetzen von Wasser ausgefällt werden. — Man kann auch die durch Behandeln von Azulin mit Schwefelsäure erhaltene Sulfosäure, welche man vorher in wässerige Lösung gebracht hat, in der erwähnten Weise nitriren, um eine gelbe Sulfosäure zu erhalten. Man löst zu diesem Zwecke 20 Th. der durch Erhitzen von 1 Th. Azulin mit 5 Th. Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäure in 20 Th. Wasser und nitrirt mit 2 Th. Salpetersäure oder der äquivalenten Menge Salpetrigsäure oder deren Salze bei einer Temperatur von 100°. Nach erfolgter Reaction wird der vorhandene Ueberschuss an Schwefelsäure in bekannter Weise entfernt. Die gewonnene gelbe Sulfosäure wird entweder als solche in freiem Zustande benutzt, oder aber vorher in ihr Alkalisalz umgewandelt.

Wird nach Dittler u. Comp. in Griesheim (D. R. P. Nr. 27 275 ein Salz des Bittermandelölgrün in Wasser gelöst und mit Essigsäure stark angesäuert, so entstehen auf Zusatz von Chlorkalk blaugrüne Farbstoffe. Es werden z. B. 25 Kilogrm. oxalsaures Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol in 1000 Liter kaltem Wasser gelöst und mit 50 Kilogrm. Essigsäure angesäuert. Unter Umrühren gibt man zu dieser Lösung 7 Kilogrm. geschlämmten Chlorkalk rasch zu, lässt etwa 1/2 Stunde stehen und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt und die abfiltrirte Farbbase getrocknet; wird die so erhaltene Farbbase in Salzsäure gelöst und mit Kochsalz ausgefällt, so erhält man den grünen Farbstoff. Einen ähnlichen, blaueren Farbstoff erhält man, wenn man statt 7 Kilogrm. Chlorkalk etwa 20 Kilogrm. desselben anwendet. Bei gleicher Verarbeitung des äthylirten Grün erhält man etwas gelbere Farbtöne. — Nach einem ferneren Vorschlage werden 53 Kilogrm. oxalsaures Grün in 2000 Liter Wasser gelöst, mit 100 Kilogrm. Salzsäure angesäuert, mit einer Lösung von 18 Kilogrm. Brom

in Natronlauge unter Umrühren versetzt und gleich mit Ammoniak gefällt. Die abgeschiedene Farbbase stellt eine bronzefarbene Masse dar, aus welcher durch Behandlung mit Säuren der Farbstoff gewonnen wird. Der gebromte Farbstoff färbt grünblau; verwendet man noch mehr Brom, so erhält man noch blauere Töne. — In derselben Weise wie die Salze des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols verhalten sich auch die Salze des Tetraäthyldiamidotriphenylcarbinols. Die Gewinnung der Farbstoffe selbst geschieht durch Aussalzen der Lösungen.

Wenn man nach O. Fischer und C. Schmidt[1]) 1 Th. Orthonitrobenzaldehyd, nach der Methode von Einhorn (S. 506) gewonnen, mit der 3- bis 4fachen Menge Dimethylanilin unter allmählichem Zusatz von 1 Th. Chlorzink auf dem Wasserbade so erhitzt, dass die Temperatur nicht über 100° steigt, so erhält man eine halbfeste, braungelbe Schmelze, die man mit Wasser übergiesst und mit Wasserdampf durchkocht; es wird dadurch einerseits das überschüssige Dimethylanilin entfernt, andererseits das Chlorzink in Lösung gebracht. Wenn das Dimethylanilin abgetrieben ist, erhält man das Reactionsprodukt als gelbes Pulver, von dem man die Chlorzinklösung mit Leichtigkeit abgiessen kann. Zur weiteren Reinigung kocht man mit kleinen Mengen Alkohol aus, worin die Nitrobase sehr schwer löslich ist und krystallisirt zuletzt aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol um. Man erhält so schöne, goldgelbe Prismen. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 159 bis 160°. Im Gegensatz zu den meisten Triphenylmethanderivaten krystallisirt die Substanz aus Benzol ohne Krystallbenzol. Das reine krystallisirte Condensationsprodukt wurde in Wasser suspendirt und dann die zur Salzbildung und zur Zersetzung nöthige Menge an 50procentiger Schwefelsäure (3 Mol.) zugesetzt. In die klare, kalte Lösung trägt man alsdann langsam fein geschlämmtes Bleisuperoxyd unter starkem Umschütteln ein. Man nimmt zweckmässig etwas mehr als die berechnete Menge Superoxyd, da dasselbe stets, auch bei langer Einwirkung, nicht vollständig zu Bleisulfat reducirt wird. Nachdem das Oxydationsmittel eingetragen ist, wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann vom Bleisulfat filtrirt und das kalte Filtrat mit Kochsalz versetzt; der Farbstoff scheidet sich aus und wird abfiltrirt. Man löst den grünen Niederschlag in heissem Wasser auf, versetzt das Filtrat im Scheidetrichter mit Natronlauge und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit, in der die Farbbase ($C_{23}H_{25}N_3O_3$) suspendirt ist, mit Aether oder Benzol aus. Aus der mit Aetzkali getrockneten und concentrirten ätherischen Lösung scheidet sich die Farbbase in kleinen, rothgelben, stark glänzenden Krystallen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Aether den constanten Schmelzpunkt von 163° zeigen. Die Farbbase ist leichtlöslich in Benzol, ziemlich leicht in Aether und in Alkohol, schwerlöslich in Ligroïn. Die gefärbten neutralen Salze zeigen ein intensives Grün mit stark bläulichem

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1889.

Ton. — Bei der Reduction des Orthonitrotetramethyldiamidotriphenylmethans tritt beim Zusatz der ersten Portionen Zinkstaub eine intensiv rothe Farbenerscheinung ein, später wird die Lösung gelb, zuletzt farblos. Man reducirt so lange mit Zinkstaub und Salzsäure, bis eine Probe mit Ammoniak versetzt einen reinweissen Niederschlag gibt. Zur Isolirung der neuen Base fällt man die Leukobase in einem Scheidetrichter mit überschüssigem, starken Ammoniak und schüttelt dann sofort mit Benzol aus. Die mit Stangenkali getrocknete Benzollösung wird nun concentrirt und mit leicht siedendem Ligroïn etliches Harz gefällt. Die an einem kühlen Orte verdunstende Lösung scheidet dann prächtige farblose Krystalle der Benzolverbindung ab. Die Krystalle schmelzen bei 134 bis 135°. Versucht man eine Oxydation der Methangruppe zum Carbinol durch Anwendung von Bleisuperoxyd oder Braunstein und Mineralsäuren, so erhält man nur eine vorübergehende blaue Färbung, der anfangs gebildete Farbstoff scheint rasch wieder zerstört zu werden, in Essigsäure erzeugen die Superoxyde eine intensiv blaue Farbenerscheinung. Wunderbar schön blau wird die Lösung gefärbt, wenn man die Leukobase in alkoholischer Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und nun eine heisse Chloranillösung zugefügt wird. — Oxydirt man hingegen mit syrupförmiger Arsensäure, so entsteht bereits bei 130 bis 150° ein rothbrauner Farbstoff, dessen gelbgefärbte Farbbase in Aether oder Benzol die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz der Chrysaniline zeigt und wohl auch ein methylirtes Chrysanilin sein dürfte. Wenn man jedoch die Leukobase zuerst acetylirt, dann in gewöhnlicher Weise mit Braunstein und Mineralsäuren oxydirt, so erhält man einen malachitgrünen Farbstoff. Nach Abspaltung der Acetylgruppe bleibt ein grüner Farbstoff von blauem Stich. Der letztere ist dann wohl zweifellos das normale Oxydationsprodukt: Orthoamidomalachitgrün. Die mit Chloranil eintretende blaue Farbe dürfte wohl dem Umstand zuzuschreiben sein, dass die in der Orthostellung zum Methankohlenstoff befindliche Amidogruppe an der Farbbildung betheiligt ist. — Die Leukobase wurde am Rückflusskühler 2 Stunden mit stark überschüssigem Essigsäureanhydrid im gelinden Sieden erhalten, das Reactionsprodukt mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge die Acetylverbindung abgeschieden, welche man sofort mit Benzol ausschüttelt. Die Benzollösung, welche starke Fluorescenz zeigt, wird mit Kali getrocknet, concentrirt, mit guter Thierkohle gekocht und nun mit etwas Ligroïn versetzt. Es scheiden sich beim Verdunsten der Lösung diamantglänzende, bei 186° schmelzende Krystalle der Acetylverbindung ab. — Wird die Acetylverbindung in saurer Lösung mit Superoxyden oxydirt, so entsteht ein schöner, grüner Farbstoff, das Acetamidobenzaldehydgrün. Da man jedoch zur vollständigen Oxydation die Lösungen erwärmen muss, so gelang es nicht, die Acetylfarbbase rein darzustellen, da stets Essigsäure abgespalten wurde. Dahingegen wurde auf diesem Wege das Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol im reinen Zustande gewonnen. Die reine, aus Benzol

krystallisirte Acetverbindung wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und mit einem kleinen Ueberschuss an Bleisuperoxyd langsam unter Umschütteln versetzt. Da nach längerem Schütteln das Bleisulfat noch stark braun gefärbt war, so musste die Oxydation durch Wärme unterstützt werden; es wurde daher bis zur vollständigen Reduction des Superoxyds auf dem Wasserbade erhitzt, dann filtrirt und die Farbbase mit Alkali abgeschieden. Letztere wird durch Krystallisation aus absolutem Aether in schönen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 190 bis 191° erhalten. Die Analyse ergab eine völlige Eliminirung des Acetyls aus der ursprünglich angewandten Substanz, während jedoch die Methangruppe vollständig ins Carbinol umgewandelt war: $C_{23}H_{27}N_3O$. — Die Farbbase bildet Salze, welche sich mit prächtig blaugrünem Ton in Wasser lösen. Es zeigt sich also hier die beachtenswerthe Thatsache, dass die in der Orthostellung zum Methan in den nicht substituirten Benzolkern des Malachitgrüns eintretende Amidogruppe die Nüance nach Blau hinzieht, genau wie die entsprechende Nitrogruppe, während ja bekanntlich die Nitro- und Amidogruppe in der Metastellung (Metanitrobittermandelölgrün aus Metanitrobenzaldehyd) den Farbton kaum verändert. — Die Condensation von Orthonitrobenzaldehyd und Diäthylanilin verläuft ebenso glatt, wie die entsprechende des Dimethylanilins mit Orthonitrobenzaldehyd, wenn man nur das Chlorzink durch ein weniger energisches, wasserentziehendes Mittel ersetzt. Als solche sind z. B. concentrirte Salzsäure, Oxalsäure oder Chlorcalcium zu empfehlen. Man erhitzt 1 Th. Orthonitroaldehyd, 3 bis 4 Th. Diäthylanilin und 1,5 Th. entwässerte Oxalsäure einige Stunden auf dem Wasserbade und fällt die Basen mit Natronlauge. Die Krystalle haben die Farbe des Kaliumdichromates, sie schmelzen bei 109 bis 110° und geben durch Oxydation ein stark blaues Grün. Die entsprechende Amidobase wird aus der Nitrosubstanz genau in derselben Weise erhalten, wie die beschriebene Methylverbindung. Das Orthoamidotetrāthyldiamidotriphenylmethan krystallisirt aus Benzol in schönen, aus weissen Nadeln zusammengesetzten, kugeligen Aggregaten vom Schmelzpunkt 136°. Bei der Oxydation zeigt sich ein ganz analoges Verhalten, wie die entsprechende Methylverbindung.

Nach O. Fischer in München (D. R. P. Nr. 25 827) gibt Trichlorbenzaldehyd (Schmelzpunkt 100 bis 111°) mit Dimethylanilin und Diäthylanilin krystallisirbare Leukobasen, welche durch Oxydationsmittel in blaugrüne Farbstoffe übergeführt werden. Zur Herstellung des Trichlorbenzaldehydes wird Trichlorbenzalchlorid (Siedepunkt 280°) mit 10 Th. concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen so lange digerirt, bis sich das Chlorid gelöst hat. Nun wird die erhaltene Lösung in Wasser eingetragen, wobei sich der Aldehyd in krystallinischen Flocken vollständig abscheidet. Nimmt man statt concentrirter Schwefelsäure solche mit Anhydridgehalt, so verläuft die Umwandlung des Trichlorbenzalchlorides in den Aldehyd

bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Erhitzt man nun 1 Th. Trichlorbenzaldehyd mit 2 bis 3 Th. Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink oder einem anderen bekannten, ähnlich wirkenden Condensationsmittel einige Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht eine neue Leukobase von der Zusammensetzung $C_{23}H_{23}Cl_3N_2$, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich ist, aus heissem Alkohol oder Benzol in Nadeln krystallisirt und bei 128 bis 129° schmilzt. Diese Leukobase wird in saurer Lösung durch Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd, in eine Farbbase von der Zusammensetzung $C_{23}H_{23}Cl_3N_2O$ verwandelt, deren Salze krystallisiren und die Faser blaugrün anfärben.

Lässt man nach O. Fischer und G. Körner[1]) 1 Th. Orthoameisensäureäthyläther und 3 bis 4 Th. Dimethylanilin unter Anwendung von etwa 2 Th. nach und nach zugesetztem Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade einwirken, so lässt sich aus der Reactionsmasse beinahe die theoretische Menge an Hexamethylparaleukanilin gewinnnen. Zur Isolirung der letzteren Substanz wird die stark blaugefärbte Masse zunächst vermittels Wasserdampf vom überschüssigen Dimethylanilin befreit, der Rückstand hierauf in Salzsäure gelöst und nun die Lösung in kalt gehaltenes Ammoniak eingetragen. Hierbei scheidet sich die gebildete Base in krystallinischer Form ab und ist so rein, dass man sie nach einmaligem Umkrystallisiren in Form von prachtvollen silberglänzenden Blättern erhält, deren Schmelzpunkt bei 172 bis 173° beobachtet wurde. Die Substanz ist in jeder Beziehung identisch mit dem früher aus Methylviolett dargestellten Hexamethylparaleukanilin. Die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$CH(OC_2H_5)_3 + 3C_6H_5N(CH_3)_2 = CH.(C_6H_4N(CH_3)_2)_3 + 3C_2H_5OH.$$

Das Chrysanilin wurde von O. Fischer und G. Körner[2]) untersucht. Um die Basis des Farbstoffes, welcher meist als salpetersaures Salz (Phosphin) in den Handel kommt, krystallisirt zu erhalten, wurde Phosphin in heissem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung sorgfältig abgekühlt und in kalt gehaltene verdünnte Natronlauge allmählich eingetragen. Unter diesen Verhältnissen scheidet sich die Basis in hellgelben, leicht auswaschbaren Flocken ab, während sie beim raschen Eintragen der Phosphinlösung in Natronlauge in harzigen Klumpen gefällt wird, welche stets erhebliche Mengen von salpetersaurem Chrysanilin einschliessen. Die ausgewaschene Base wird hierauf bei 100° in Schalen getrocknet, wobei sie zu einem weichen Harz zusammenschmilzt; nach dem Erkalten lässt sich die Masse leicht pulverisiren. Das Pulver wird hierauf in kleinen Mengen in siedendes Benzol eingetragen bezieh. mit Benzol am Rückflusskühler ausgekocht. Aus der sehr verdünnten Benzollösung scheiden sich in der Regel nach einigen Stunden gelbe, meist

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 98.

2) Liebig's Annal. 226 S. 175; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 203.

concentrisch gruppirte Krystallaggregate oder Krusten der Benzolverbindung des Chrysanilins ab. Bei weiterer Concentration erhält man gelbe krystallinische Massen von viel niedrigerem Schmelzpunkt (Homologe) als die ersten. Die letzte Mutterlauge enthält harzige Körper. Die Benzolverbindung wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus reinem Benzol in prachtvollen goldgelben Blättchen erhalten. Sie verliert ihren Benzolgehalt ziemlich leicht, namentlich beim Erwärmen. In Folge dessen zeigt auch die Verbindung, wenn man sie im Capillarröhrchen langsam erhitzt, den Schmelzpunkt des Chrysanilin (267 bis 270°), indem das Benzol entweicht; taucht man dagegen ein Röhrchen mit gepulverter Benzolverbindung in ein auf 150 bis 160° erwärmtes Bad, so schmilzt sie augenblicklich unter Benzolentwicklung. Löst man diese Benzolverbindung, $C_{19}H_{15}N_3 + C_6H_6$, in kochender verdünnter Schwefelsäure, treibt das abgeschiedene Benzol mit den Wasserdämpfen über, fällt dann wieder mit Natronlauge und krystallisirt nun aus etwa 50procentigem Alkohol um, so werden prächtige lange goldgelbe Nadeln oder flache spiessförmige, oft gelbbraun gefärbte Krystalle von $C_{19}H_{15}N_3.2H_2O$ gewonnen. Die Verbindung sintert in Folge ihres Krystallwassergehaltes beim Erwärmen auf etwa 150° zusammen, wird später wieder fest und schmilzt nun bei 267 bis 270°. Die vollkommen reine Base ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, ihre Homologen (Chrysotoluidine) dagegen viel leichter, so dass beim direkten Krystallisiren der Rohbase aus Alkohol eine Reindarstellung sehr schwierig ist, weshalb auch die zwar umständliche, doch sicher zum Ziele führende Reinigungsmethode mittels der Benzolverbindung in Anwendung gebracht wurde. Ob Chrysanilin vollkommen rein ist, lässt sich daran leicht erkennen, dass eine Probe mit verdünnter Natronlauge gekocht nicht zusammenballt, im Gegentheil muss dabei die Base dichter krystallinisch werden, während das unreine Produkt beim Erwärmen mit Natronlage zusammenbackt. Wird Chrysanilin mit etwa der achtfachen Menge concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 160 bis 180° unter Druck erhitzt, so finden sich nach dem Erkalten in den Röhren neben Salmiak lange prächtige rothe Prismen des salzsauren Salzes von Chrysophenol abgeschieden. Man nimmt den Röhreninhalt mit Wasser auf und trägt die Lösung in sehr verdünnte Natronlauge ein, worin sich die neue Verbindung löst, während etwa unzersetztes Chrysanilin zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung erhält man das Chrysophenol durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure als gelbrothen Niederschlag. Die Substanz ist wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Aether und in Benzol, sehr leicht in Alkohol. Man krystallisirt dieselbe zweckmässig aus 90procentigem Alkohol. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung erhält man das Phenol in Krusten oder warzenförmigen Krystallen, zuweilen auch in feinen Nadeln. Aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol erhält man grössere Krystalle. Zur Reindarstellung des Chrysophenols kann man auch mit Vortheil zunächst das salzsaure oder schwefelsaure Salz desselben, welche beide sehr hübsch krystallisiren,

darstellen, letztere mit Sodalösung zersetzen und nun aus Alkohol die abgeschiedenen rothen Flocken umkrystallisiren. Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Substanz verlor beim Trocknen auf 120° 2 Mol. Krystallwasser. — Das Chrysophenol entsteht aus Chrysanilin nach der Gleichung: $C_{19}H_{15}N_3 + HCl + H_2O = C_{19}H_{14}N_2O + NH_4Cl$.

Je 10 Grm. Rohchrysanilin wurden in 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit etwa 4 Grm. Wasser vermischt war, gelöst und nun wurde in die gutgekühlte Lösung so lange ein Strom von Salpetrigsäure eingeleitet, bis nach kräftigem Umschütteln des Kolbens durch den Geruch ein deutlicher Ueberschuss an salpetrigsaurem Gas bemerkbar war. Beim Einleiten der Salpetrigsäure in die Chrysanilinlösung beobachtet man nach wenigen Augenblicken eine Veränderung in der Farbe der Lösung; die vorher intensiv grüne Fluorescenz verschwindet, die Farbe geht in hellgelb über. Nachdem die überschüssige Salpetrigsäure durch einen kräftigen Luftstrom abgetrieben war, wurde nunmehr die Lösung der Diazoverbindung tropfenweise in 600 Grm. siedenden absoluten Alkohol eingetragen; die Zersetzung erfolgt unter lebhafter Stickgasentwicklung sehr rasch. Die Lösung des Zersetzungsprodukts erscheint von intensiv gelbgrüner Fluorescenz. Nachdem der Alkohol abdestillirt ist, verdünnt man die Lösung mit Wasser, filtrirt von braunen harzigen Abscheidungen ab und fällt nun die Basen mit Natronlauge. Man erhält so die Zersetzungsprodukte des Diazochrysanilins in Form von röthlich gefärbten Flocken, aus denen durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln kaum erhebliche Mengen an Krystallen des Phenylacridins zu erlangen sind; die Masse wurde daher direkt mit gespanntem Wasserdampf destillirt. Zu diesem Zweck wurde die mit Natronlauge übergossene Substanz im Oelbad auf 200° erhitzt und nun ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet. Man lässt allmählich die Temperatur des Oelbades auf 250° steigen. Das Phenylacridin nebst anderen, wahrscheinlich homologen Basen geht so nach und nach als dickes gelbes Oel über, welches im vorgelegten Kühler zum Theil erstarrt. Zur Reindarstellung wurde die Substanz durch Abpressen von ihren öligen Beimengungen befreit, dann mehreremale aus Alkohol umkrystallisirt. — Chrysanilin ist somit als Diamidophenylacridin zu betrachten. — Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin, Ortho- und Paratoluidin bildet sich das Chrysanilin in geringer Menge neben Fuchsin, es ist daher stets ein Begleiter des letzteren und lässt sich selbst in manchem krystallisirten Fuchsin noch leicht nachweisen. Nicht alle Fuchsinverfahren liefern gleiche Mengen an Chrysanilin. So lässt sich beim Nitrofuchsinprocess viel weniger Gelb isoliren, als beim Arsensäure- oder Quecksilbersalzprocess. Die Reindarstellung des gelben Farbstoffs aus den Fuchsinmutterlaugen ist eine umständliche, sie beruht hauptsächlich auf der Schwerlöslichkeit des Nitrats in Salzlösungen (Kochsalz, Chlorkalium u. s. w.). Fuchsin und Chrysanilin unterscheiden sich auch durch ihr ungleiches Verhalten gegen Schwefligsäure, Fuchsin bildet die leicht-

lösliche, beinahe farblose fuchsinschweflige Säure, während Chrysanilinsalz bei Uebergiessen mit wässeriger Schwefligsäure meist ungelöst bleibt, vielleicht bildet sich dabei ein schwerlösliches schwefligsaures Salz, wie beim Acridin. Wahrscheinlich entsteht in der Fuchsinschmelze der gelbe Farbstoff aus Orthotoluidin und Anilin. — Wird Orthonitrobenzaldehyd mit Anilinsalzen und wasserentziehenden Mitteln behandelt, so lässt sich nach E. Renouf[1]) ein Nitrokörper gewinnen, welcher bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure ein dem Paraleukanilin isomeres Triamidotriphenylmethan liefert. 1 Th. des salzsauren Salzes dieser Base wurde nun mit 3 Th. syrupförmiger Arsensäure im Oelbad erhitzt. Schon bei 130° tritt allmählich Farbstoffbildung ein, indem die Masse braun wird. Man erhitzt nun, nachdem man die Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde nicht über 150° steigen lässt, zuletzt rasch einige Minuten auf 180°. Die dabei erhaltene klare dunkelbraune Schmelze wird mit heissem Wasser ausgekocht. Die filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Natronlauge gelbbraune Flocken ab. Zur Reindarstellung des Farbstoffs löst man in verdünnter Salzsäure und versetzt mit einer concentrirten Lösung von Kalisalpeter. Nach einigem Stehen scheidet sich salpetersaures Chrysanilin ab. Dem entsprechend entsteht aus Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin ein rötheres Gelb, vielleicht Tetramethylchrysanilin.

Zur Herstellung von Chrysanilin und anderen Farbstoffen der Phenylacridingruppe erhitzt man nach Ever und P. Pick in Berlin (D. R. P. Nr. 29142) 10 Th. Nitrosodiphenylamin und 10 Th. Paranitrobenzoylchlorid auf 220° bis keine Salzsäure mehr entweicht und lässt das Produkt aus Alkohol krystallisiren. Das so erhaltene Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin bildet gelbe Nadeln. — Oder man trägt 10 Th. Metanitrobenzoyldiphenylamin unter sehr guter Kühlung in ein Gemisch von 100 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. Nach vierstündigem Stehen giesst man die Masse in 1500 Th. Wasser und filtrirt die Lösung von dem ausgeschiedenen Produkt. Durch Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol erhält man zwei Trinitroverbindungen, von denen die eine in schwefelgelben, glänzenden Prismen, die andere in braunrothen Nädelchen krystallisirt. Aus dem Para- oder Orthonitrobenzoyldiphenylamin erhält man die Dinitroverbindungen auf dieselbe Art und Weise. — Man trägt 10 Th. Paranitrobenzoyldiphenylamin, welches fein gepulvert ist, in 5 Th. Nitrobenzol ein und gibt zu dem Gemenge allmählich 2,5 Th. Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. Man sorgt, dass während der Operation die Temperatur 30° nicht überschreitet. Nach einstündigem Stehen destillirt man mit Wasserdampf das Nitrobenzol von dem gebildeten Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin ab. — Man erwärmt ferner ein Gemisch von 32 Th. Zinnchlorür, auf $SnCl_2$ bezogen, und 45 Th. mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salzsäure auf 50° und trägt

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 1304.

in die Lösung 10 Th. des gepulverten Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamins allmählich unter Vermeidung zu grosser Temperaturerhöhung ein. Nach beendeter Einwirkung scheidet man das Zinn durch Zink aus und filtrirt die Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der Chlorzinkverbindung des salzsauren Paramidobenzoylparamidodiphenylamins in derben Krystallen aus, welche sich an der Luft roth färben. Es ist jedoch durchaus nicht erforderlich, das Salz für sich abzuscheiden, sondern man verfährt praktischer so, dass man die ganze Lösung eindampft und das überschüssige Chlorzink als Condensationsmittel benutzt. Statt mit Zinnchlorür kann man auch mit Zinn, Zink oder Eisen, Schwefelammonium u. dgl. reduciren, jedoch nicht mit Schwefelnatrium. Die Amidoverbindungen aus den übrigen Nitroverbindungen erhält man auf analoge Weise. Zur Condensation der Nitroderivate des Benzoyldiphenylamins zu Nitroderivaten des Phenylacridins erhitzt man 10 Th. Paranitrobenzoylparanitrodiphenylamin mit 20 Th. Chlorzink und 3 Th. Aluminiumchlorid 12 Stunden lang in einem Autoklaven auf 250 bis 270°. Alsdann zieht man die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser aus, löst den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure und scheidet das Dinitrophenylacridin durch Wasserzusatz ab. Man erhält es so in braunen Flocken; es besitzt keine basischen Eigenschaften. — Die anderen Nitroverbindungen werden auf dieselbe Weise zu Nitrophenylacridinen condensirt und tritt bei keiner dieser Condensationen ein bemerkenswerther Unterschied auf. — Zur Darstellung der Nitroacridine aus Benzoësäure oder den Nitrobenzoësäuren und Diphenylamin, Paranitrodiphenylamin oder den beiden Dinitrodiphenylaminen werden 10 Th. Benzoësäure und 5,2 Th. Dinitrodiphenylamin mit 30 Th. Chlorzink und 2 Th. Chloraluminium in einem Autoklaven 12 Stunden lang auf 270° erhitzt. Die Schmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Rückstand in Schwefelsäure von 66° gelöst und die Lösung in viel Wasser gegossen. Das sich in braunen Flocken ausscheidende Phenyldinitroacridin besitzt ebenfalls keine basischen Eigenschaften mehr. Nach ganz analogem Verfahren werden die übrigen Nitroverbindungen des Acridins aus Benzoësäure oder den Nitrobenzoësäuren und Diphenylamin, Nitrodiphenylamin und den beiden Dinitrodiphenylaminen erhalten. — Zur Darstellung von Phenyl-Mono- und Binitroacridin werden 10 Th. Phenylacridin in 150 Th. Schwefelsäure von 66° B. gelöst. Zu der Lösung gibt man ein Gemisch von 5 Th. Schwefelsäure und 2,5 Th. Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. allmählich unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung. Nach fünfstündigem Stehen giesst man die Lösung in viel Wasser und erhält so das Phenylmononitroacridin in hellgelben Flocken. Das Phenyldinitroacridin erhält man, wenn man die doppelte Menge Salpetersäure anwendet und die Lösung nach fünfstündigem Stehen noch eine Stunde auf 60° erwärmt.

Zur Darstellung der Farbstoffe durch Condensation der Amidoderivate des Benzoyldiphenylamins werden 10 Th. Benzoylpara-

midodiphenylamin mit 20 Th. Chlorzink 12 Stunden auf 270° erhitzt. Die Schmelze färbt sich tief braungelb. Man zieht das Chlorzink mit Wasser aus, behandelt den Rückstand mit heisser, verdünnter Salzsäure und filtrirt von dem ungelöst bleibenden Harz ab. Das Filtrat wird mit Natronlauge versetzt, bis eine schwache Trübung eintritt, alsdann versetzt man die tiefgelbe Flüssigkeit mit einer geringen Menge essigsauren Natrons und filtrit von dem in braungelben Flocken gefällten Harz ab. Die Farbstofflösung wird jetzt mit Chlorzink und Kochsalz gefällt. Man erhält braungelbe Flocken, welche bald krystallinische Structur annehmen. Durch wiederholtes Lösen und Fällen wird der Farbstoff gereinigt. Man erhält ihn als bräunlich gelbes Pulver; er färbt Wolle und Seide prachtvoll rein gelb. — Zur Darstellung der Farbstoffe durch Reduction der Nitroderivate des Phenylacridins werden 10 Th. Paranitrophenylparanitroacridin mit 100 Th. alkoholischem Schwefelwasserstoffschwefelammonium 4 Stunden lang in einem Autoklaven auf 110° erhitzt, alsdann destillirt man das Schwefelammonium und den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt und leitet durch die Lösung eine Stunde lang einen kräftigen Luftstrom. Das Filtrat wird mit Kalk neutralisirt und mit 3 Th. Natronsalpeter und so viel Kochsalz versetzt, dass der Farbstoff gefällt wird. Die Fällung wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und in verdünnte Natronlauge eingetragen. Die dadurch erhaltene freie Farbbase löst man in verdünnter Salzsäure und fällt die neutralisirte Lösung mit Kochsalz. Man erhält schliesslich den Farbstoff als gelbes Pulver; er färbt glänzend goldgelb. — Statt des Schwefelammoniums kann man auch beliebige andere alkalische oder saure Reductionsmittel anwenden.

Um die Sulfosäuren des Methylviolett (Violet de Paris) zu erhalten, verwendet man einen Ueberschuss von Schwefelsäure, sättigt mit Kalkmilch und verdampft die Farbstofflösung, welche aber dabei theilweise zerstört wird. Nach Angabe der Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris (D. R. P. Nr. 28 884) wird dagegen die überschüssige Säure ganz oder theilweise in lösliche Sulfate umgewandelt, z. B. Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Magnesium- oder Zinksulfat. Alsdann wird zu dem Farbstoffe nur so viel Wasser zugegeben, als gerade nothwendig ist, um einen Teig von passender Zähigkeit zu bilden. Auf diese Weise erreicht man den doppelten Vortheil, dass man den Farbstoff nicht verändert und gleich in einem solchen Zustande erhält, welcher der leichten Löslichkeit wegen die sofortige Verwendung desselben gestattet.

H. Baum in Höchst (D. R. P. Nr. 27 948) empfiehlt die Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Anhydride organischer Säuren auf die Halogensalze primärer, secundärer und tertiärer aromatischer Amine in geschlossenen Gefässen mit oder ohne Anwendung von Condensationsmitteln.

Erhitzt man wasserfreies, salzsaures Anilin mit dem 1,5fachen bis doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid in geschlossenem Gefäss 12 Stunden auf eine Temperatur von 150 bis 200°, so erhält man eine dickflüssige, braungelbe Schmelze, welche eine grüngelbe Fluorescenz zeigt. Diese Schmelze scheidet, in Wasser gegossen, ein bräunlichgelbes Harz ab, welches sich nicht in heissem Wasser, dagegen leicht in verdünnter Salzsäure löst. Kocht man das Harz längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Essigsäure und die durch überschüssiges Natron gefällte Base gibt jetzt mit Salzsäure ein in Wasser sehr leicht lösliches, in concentrirter Salzsäure farblos werdendes gelb gefärbtes Salz. — Durch Ersetzen des Anilins durch andere aromatische Basen, wie z. B. Toluidin, Xylidin, Naphtylamin u. s. w., werden Farbstoffe von sehr verschiedenen Tönen erhalten. Sodann können die chlorwasserstoffsauren Salze durch die entsprechenden brom- oder jodwasserstoffsauren Salze ersetzt werden. — 12 Kilogrm. salzsaures Anilin werden z. B. in einem geeigneten Autoklaven mit 18 Kilogrm. Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird alsdann in die fünffache Menge Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich der Farbstoff grösstentheils als ein rothgelbes Harz ab, während die Mutterlauge noch etwas Farbstoff und noch unangegriffenes Anilinsalz enthält. Das abgeschiedene Harz wird nun in geeigneter Retorte so lange mit der fünffachen Menge Wasser, welches 20 bis 30 Proc. Schwefelsäure enthält, gekocht, bis sich im Destillate keine Essigsäure mehr findet. Alsdann wird die Lösung erkalten gelassen, filtrirt und schliesslich mit Soda oder Natronlauge übersättigt. Die gefällte Base wird mit wenig Salzsäure und Wasser gelöst, der Farbstoff durch Fällen mit Kochsalz und durch Umlösen in schwach kochsalzhaltigem Wasser zuletzt rein erhalten. Er bildet in gepulvertem Zustande ein dem Jaune d'or ähnlich sehendes gelbes Pulver und färbt Seide, Wolle und Baumwolle prachtvoll grüngelb. Die Reactionen erfolgen nach den Gleichungen:

$$2C_6H_5NH_2.HCl + (CH_3CO)_2O = C_{14}H_{16}N_2.(HCl)_2 + 3H_2O$$

$$2C_6H_5NH_2.HCl + (C_6H_4.NO_2.CO)_2O = C_{19}H_{12}(NH_2)_2NO_2.(HCl)_2 + C_6H_4.NO_2.CO_2H + H_2O.$$

Technisch werthvoll sind folgende Farbstoffe aus Acetanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von: Anilin, gelber Farbstoff (wasserlöslich); Toluidin (Para-, Ortho-), gelber Farbstoff (wasserlöslich); Xylidin (Para-, Meta-, Ortho-), gelber Farbstoff (wasserlöslich); Metaphenylendiamin, braungelber Farbstoff (wasserlöslich); Metatoluylendiamin, brauner Farbstoff (wasserlöslich); Diphenylamin, gelber Farbstoff (spritlöslich). — Farbstoffe aus Buttersäureanhydrid, durch Einwirkung der Halogensalze von: Anilin, orangegelber Farbstoff (wasserlöslich); Toluidin (Ortho-, Para-), orangegelber Farbstoff (wasserlöslich); Xylidin (Ortho-, Para-, Meta-) orangegelber Farbstoff (wasserlöslich); Metaphenylendiamin, brauner Farbstoff (wasserlöslich); Metatoluylendiamin, brauner Farbstoff (wasserlöslich); Diphenylamin, gelber Farb-

stoff (spritlöslich). — Ferner Farbstoffe aus Acetbuttersäureanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von: Anilin, gelber Farbstoff (wasserlöslich); Toluidin (Ortho-, Para-), gelber Farbstoff (wasserlöslich); Xylidin (Ortho-, Para-, Meta-), gelber Farbstoff (wasserlöslich); Metaphenylendiamin, braungelber Farbstoff (wasserlöslich); Metatoluylendiamin, brauner Farbstoff (wasserlöslich); Diphenylamin, gelber Farbstoff (spritlöslich). — Farbstoffe aus Benzoësäureanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von: Anilin, röthlich-blauer Farbstoff (wasserlöslich); Toluidin (Ortho-), röthlich-blauer Farbstoff (wasserlöslich); Xylidin (Para-, Meta-), röthlich-blauer Farbstoff (wasserlöslich); Diphenylamin, grüner Farbstoff (spritlöslich); Methylanilin, grüner Farbstoff (wasserlöslich); Aethylanilin, grüner Farbstoff (wasserlöslich); Dimethylanilin, grüner Farbstoff (wasserlöslich); Diäthylanilin, grüner Farbstoff (wasserlöslich); Methyldiphenylamin, grüner Farbstoff (spritlöslich) und Aethyldiphenylamin, grüner Farbstoff (spritlöslich). — Die Farbstoffe aus Paranitrobenzoësäureanhydrid durch Einwirkung der Halogensalze von: Anilin, Paranitrodiamidotriphenylcarbinol; Toluidin, Paranitrodiamidoditolylphenylcarbinol; Xylidin, Paranitrodiamidodixylylphenylcarbinol; Diphenylamin, Paranitrodiamidopentaphenylcarbinol, u. s. w., sowie von Aethyldiphenylamin, Paranitrodiamidodiäthylpentaphenylcarbinol sind sämmtlich spritlösliche grüne Farbstoffe, welche jedoch nur dadurch werthvoll sind, dass sie sich leicht durch geeignete Reductions- und Oxydationsmittel in die entsprechenden Rosaniline überführen lassen.

L. Liechti und W. Suida[1]) untersuchten das Anilinschwarz im Anschluss an die Arbeiten von Nietzki (J. 1876. 974; 1878. 1059), Kayser (J. 1876. 977) und Goppelsröder (J. 1876. 970; 1877. 882 und 994). Dieselben gehen vom chlorsauren Anilin aus, welches sie darstellen durch doppelte Umsetzung zwischen chlorsaurem Baryt und schwefelsaurem Anilin. Das letztere wird im feuchten, frisch gefällten Zustande in eine gesättigte Lösung von Baryumchlorat eingetragen und so lange geschüttelt, bis die Umsetzung vollendet ist: $BaCl_2O_6 + (C_6H_5NH_2)_2H_2SO_4 = BaSO_4 + 2(C_6H_5NH_2.HClO_3)$. Man giesst die klare, neutrale Lösung vom abgesetzten Baryumsulfate ab und bewahrt sie in geschlossenen Gefässen auf[2]). Die Lösung von Anilinchlorat liefert nach einiger Zeit farblose Prismen dieses Salzes, welche

1) Mittheil. d. technolog. Gewerbemuseums in Wien 1884 S. 22.

2) Auch Schmid hat sich zur fabrikmässigen Darstellung des Anilinchlorates eines ähnlichen Verfahrens bedient: Warm gesättigte Baryumchloratlösung wurde mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt; dann wurde absetzen gelassen und in die überstehende Chlorsäurelösung die äquivalente Menge Anilinöl eingerührt; diese Darstellungsart möchte ökonomischer sein wie die in den Druckereien gewöhnlich befolgte, wobei Kaliumchlorat mit Weinsäure bis zur Bildung von schwer löslichem Weinstein zersetzt und die frei gewordene Chlorsäure mit Anilin gesättigt wird (Dingl. polyt. Journ. 254 S. 265).

sich beim Liegen an der Luft direkt in Anilinschwarz (Emeraldin) zersetzen. Die Chlorsäure vollführt also hierbei die Oxydation des Anilins ohne Mitwirkung von Metall durch Zerfall in niedrigere Chloroxydationsprodukte. Beim Erwärmen ist die Zersetzung eine explosionsartige. Eine Veränderung der Form der Krystalle findet hierbei nicht statt; letztere werden nur schwarzblau und stahlglänzend, sind also als eine Pseudomorphose von Anilinschwarz nach Anilinchlorat zu betrachten. Zwischenprodukte lassen sich keine nachweisen und ist somit die Oxydation des Anilins als eine direkte, einheitliche, glatt verlaufende Reaction aufzufassen. Liechti und Suida studiren nun das Verhalten der reinen Anilinchloratlösung unter verschiedenen Bedingungen und bestätigen folgende Thatsachen: Wie schon Paraf beobachtet, lässt sich diese Lösung ohne Veränderung kochen. Wird die Lösung mit Salzsäure versetzt, so tritt beim Erwärmen reichliche Emeraldinbildung ein. Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet die Lösung beim Erwärmen sehr wenig Emeraldin aus und wird dunkelviolett; beim folgenden Abkühlen tritt eine Ausscheidung von brauner Farbe ein. Versetzt man die Lösung mit einer Spur Eisenchlorid, so tritt beim Erwärmen eine sehr reichliche schwarze Ausscheidung ein. Vanadinchlorürlösung bewirkt, der Flüssigkeit zugesetzt, beim Erwärmen wie Eisenchlorid reichliche Schwarzbildung. Wird der Lösung etwas Kupfersulfat zugesetzt und dann gekocht, so tritt nur eine Braunfärbung ein; auf Zusatz von Salzsäure jedoch entsteht sofort ein reichlicher schwarzer Niederschlag. Weinsäure und Essigsäure sind auf die Lösung selbst beim Kochen ohne Einwirkung; wird dann Eisenchlorid hinzugefügt, so entsteht sehr wenig Emeraldin, aber eine tiefbraune Lösung und schliesslich eine ebenso gefärbte Ausscheidung. Die ursprüngliche Lösung kann mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit ohne wesentliche Aenderung gekocht werden; ein folgender Zusatz von Eisenchlorid führt eine heftige Reaction herbei unter Bildung eines anfangs blauen, dann grün werdenden Niederschlages in einer röthlich gefärbten Flüssigkeit. Verdünntes Chromsäuregemisch bringt sofort in der Lösung von Anilinchlorat eine reichliche Schwarzbildung hervor. Wird die Lösung mit Chlorammonium gekocht, so tritt keine Aenderung ein; auf folgenden Zusatz von Kupfersulfat entsteht sofort eine schwarze Ausscheidung, während die überstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt erscheint. Mit Ammonvanadat gekocht, wird die Lösung braun gefärbt und entsteht schliesslich eine braune, in Alkohol lösliche Fällung, welche auf Zusatz von Salzsäure nicht schwarz wird. Wird die Lösung mit salzsaurem Anilin erwärmt, so erleidet sie keine Veränderung. Die Lösung von reinem Anilinchlorat wurde kalt mit Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hatte sich nach dieser Zeit viel Emeraldin ausgeschieden, während die überstehende Flüssigkeit schwach braun gefärbt worden war. Nach dem Abfiltriren wurde das Filtrat erwärmt, worauf neuerdings reichliche Emeraldinbildung eintrat und sich wenig eines braunen Stoffes abschied. Das nun rothviolette Filtrat lieferte beim Eindampfen

nochmals Emeraldin. Aus dem Trockenrückstande nahm Wasser etwas salzsaures Anilin, Chlorammonium und einen dritten fremden Stoff auf.

Die Krystalle von Anilinschwarz stellen nach Behandlung mit Salzsäure, Alkohol, Aether und verdünnter Kalilauge reines Emeraldin dar, welches vollständig mit dem von Nietzki beschriebenen Anilinschwarz übereinstimmt und bei der Analyse mit der Formel $C_{18}H_{15}N_3.HCl$ stimmende Zahlen liefert. Die einfachste Formel dieses Farbstoffes ist demnach C_6H_5N, wenn man die Säure nicht in Betracht zieht, und erhellt hieraus aufs Neue, dass 1 Mol. Anilin bei seiner Umwandlung in Schwarz 2 At. Wasserstoff verliert. Welches Vielfache jenes einfachsten Ausdruckes als die wahre Formel des Emeraldins zu betrachten ist, geht aus diesen Untersuchungen ebenso wenig hervor, wie aus den früheren. Durch Destillation mit Zinkstaub ergeben sich als Zersetzungsprodukte des Emeraldins der Hauptmenge nach: Diphenylphenylendiamin, Diphenylamin, Diamidodiphenylamin und in geringeren Mengen Phenylendiamin, Anilin und Ammoniak. Nietzki betrachtet sein Schwarz als Chlorhydrat der Base $C_{18}H_{15}N_3$, d. h. als $C_{18}H_{15}N_3.HCl$; die Verf. hingegen sind geneigt, das Emeraldin als ein Chlorsubstitutionsprodukt der Base $C_{18}H_{15}N_3$ anzunehmen. Ihnen zu Folge ist es nämlich unmöglich, das Chlor aus dem Schwarz zu entfernen, selbst nicht durch Silberoxyd, was doch der Fall sein müsste, wenn dasselbe als Säure salzartig darin gebunden wäre. Das Chlor wird nach ihren Beobachtungen in alle Derivate des Emeraldins, in Sulfat, Chromat, oxydirtes Emeraldin (oder eigentliches Anilinschwarz) mit übergeführt; es läge daher allen diesen Verbindungen ein Chloremeraldin von der Formel $C_{18}H_{14}ClN_3$ zu Grunde. Diese Ansicht scheint durch die Thatsache gestützt zu werden, dass die Chlorate der schweren Metalle bei der Zersetzung Chlorsauerstoffverbindungen erzeugen und dass z. B. Cl_2O_3 mit organischen Körpern gechlorte Abkömmlinge gibt. (HClO bildet mit Anilin kein Schwarz.) Nicht damit in Einklang zu bringen ist Nietzki's chlorfreies Phenyl- und Diacetylanilinschwarz. — Unvergrünliches Anilinschwarz ist nicht, wie Nietzki meint, als blosses chromsaures Salz des Emeraldins aufzufassen. Unter den Bedingungen, wie dieselben in der Praxis beim Unvergrünlichmachen des Anilinschwarz eingehalten werden (d. i. Einwirkung eines heissen Bades von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf das fixirte Schwarz), findet entschieden eine Oxydationswirkung statt und das Chrom findet sich im behandelten Schwarz in der Oxydform. Ein Theil des Kohlenstoffes wird hierbei zu Kohlensäure verbrannt, was durch Versuche nachgewiesen wurde. Ferner tritt Sauerstoff in das Schwarz ein. Emeraldin konnte auch durch Kochen mit verdünnter Chlorkalklösung[1]) in die unvergrünliche Modification übergeführt werden und ergab sich bei der Analyse der letzteren eben-

1) Daher könnte Chlorkalk die Chromsäure zum bewussten Zwecke in der Druckerei vortheilhaft ersetzen.

falls ein Sauerstoffgehalt [1]). — In Bezug auf die Bildung des Anilinschwarz auf der Faser selbst und auf die Rolle, welche hierbei die der Farbe zugegebenen Metallverbindungen spielen, führen Liechti und Suida folgende Untersuchung aus: Gelöstes Anilinchlorat wird mit gelöstem Anilinchlorhydrat in den Molekularverhältnissen von 1 : 0, 1 : 1 und 1 : 2 gemischt, darin der Stoff geklotzt und parallel damit derselbe Versuch bei Gegenwart einer Spur Vanadiumchlorür ausgeführt. Beim Hängen unter den üblichen Bedingungen (bei 31,35°) wurden, wie vorauszusehen, die Vanadium haltigen Proben bald schwarz; die von Vanadium freien Proben zeigten keine Veränderung. Nun wurden letztere mit verdünnter Salzsäure bedruckt, worauf binnen kurzer Zeit Emeraldinbildung eintrat. Ebenso wurden diese von Vanadin freien Proben sofort schwarz, sobald dieselben einer höheren Temperatur, etwa 80 bis 90°, ausgesetzt wurden, und zwar schritt dann die Schwarzbildung von dem erhitzten Punkte des Stoffes rasch weiter, selbst in den nicht erhitzten Theil des Gewebes. Aus diesem Versuche geht hervor, dass zur Bildung des Schwarz auf der Faser die Chlorsäure frei gemacht werden muss, was bei höherer Temperatur von selbst, bei niederer Temperatur nur durch Einwirkung freier Säure vor sich geht. Nun werden zur Herstellung des Anilinschwarz Metalle verwendet, deren Chlorate nach Rosenstiehl sich leicht, d. h. bei verhältnissmässig niedrigerer Temperatur, zersetzen, weshalb ja die Wirkung dieser schweren Metalle als Entwickler von niederen Chlor-Sauerstoffverbindungen angenommen wurde. Als zweiter wichtiger Umstand kommt nun die auftretende freie Salzsäure hinzu. Setzt man eine Farbe aus salzsaurem Anilin, chlorsaurem Kalium und Kupferchlorid zusammen, so ist vorerst aus dynamischen Gründen anzunehmen, dass Kaliumchlorat und Kupferchlorid sich wechselseitig umsetzen. Das Kupferchlorat wirkt, indem es sich zersetzt, oxydirend (oder chlorirend) auf das Anilinsalz und hierbei tritt freie Salzsäure auf: $6C_6H_5NH_2.HCl + CuCl_2O_6 = 2C_{18}H_{16}ClN_3 + 4HCl + CuCl_2 + 6H_2O$. Das zurückgebildete Kupferchlorid könnte nun neuerdings Mengen von salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kalium in Schwarz überführen; es ist aber zu bedenken, dass die Bildung von Kupferchlorat bei Gegenwart der frei gewordenen Salzsäure unmöglich ist. Das Verhalten des Anilinchlorates gegenüber freier Salzsäure beweist, dass letztere durch Zersetzung der Chlorate Schwarz bilden kann: $3C_6H_5NH_2.HCl + KClO_3 + HCl = KCl + 3HCl + 3H_2O + C_{18}H_{16}ClN_3$. Bei dieser Auffassung der Schwarzbildung läge dem Kupfer, Vanadium u. dgl. die Aufgabe ob, die Oxydation einzuleiten;

1) Die Nietzki'sche Ansicht ist übrigens von den Praktikern nie angenommen worden, schon aus dem Grunde, da ja Eisensalze in saurer Lösung nach der Vorschrift der Gebr. Köchlin die Chromate bei der Erzeugung von unvergrünlichem Schwarz ersetzen können; stets wurde hierbei, wie bei der Chrombehandlung, eine oxydirende Einwirkung angenommen und vom unvergrünlichen Schwarz als einem „überoxydirten" Schwarz (noir suroxydé) gesprochen, wie Schmid bemerkt.

die frei gewordene Salzsäure würde dieselbe dann selbstständig fortsetzen. Damit wäre auch erklärt, dass so geringe Mengen der schweren Metalle verhältnissmässig grosse Mengen Anilin in Schwarz umzuwandeln vermögen. Ausserdem aber liegt der Gedanke nahe, einen Theil ($^1/_3$) des Anilins an schwächere Säuren, z. B. Essigsäure zu binden, wodurch einer der Hauptübelstände des Anilinschwarz, Schwächung der Faser, wenigstens zum Theile verhütet würde. Letzteres geschieht oft, namentlich bei der Herstellung von Dampfanilinschwarz, wobei man einen Theil des Anilins an Weinsäure, Essigsäure u. dgl. bindet. Noch einfacher verfährt man praktisch, dass man das salzsaure Anilin geradezu durch Anilinöl theilweise entsäuert; letzteres wird ja von einer Lösung des ersteren in bedeutenden Mengen gelöst und bietet das so dargestellte gewissermaassen basische Anilinsalz dieselbe Sicherheit gegen Angriff der Faser wie z. B. essigsaures Anilin.

Durch Schmelzen von 1 Mol. Maleïnsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin während 2 Stunden bei 150° erhält man nach G. Lunge und R. Burkhardt[1]) ein braunes, sich in Alkalien mit gelbgrüner Farbe lösendes Harz. Mit Wasser ausgekocht, fiel beim Erkalten aus der Lösung ein gelbrother Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ entspricht. Danach scheint diese dem wasserfreien Hämateïn isomere Verbindung nach folgender Gleichung zu entstehen: $C_2H_2O(CO)_2 + 2C_6H_4(OH)_2 = C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$. Dieses Resorcin-Fluoresceïn der Maleïnsäure ist schon in Wasser, aber ziemlich schwer, besser in Alkohol und den meisten anderen indifferenten Lösungsmitteln löslich. Seine Lösung in Alkohol ist gelbröthlich mit grünlicher Fluorescenz; mit Natronlauge oder Ammoniak versetzt, entsteht eine prachtvoll fuchsinrothe Farbe mit stark grüner Fluorescenz. Durch Bleiacetat erhielt man einen rothbraunen Niederschlag, welcher mit warmem Wasser sehr lange ausgewaschen wurde. Bis zum Verschwinden der Bleireaction in den Waschwässern kann man es nicht bringen, da das Bleisalz des Fluoresceïns in Wasser nicht ganz unlöslich ist; krystallisirt konnte dasselbe nicht erhalten werden. Der Bleigehalt entspricht der Formel $PbC_{16}H_8O_5$. Es ist also bei der Bildung des Bleisalzes 1 Mol. Wasser ausgetreten. Es wurde versucht, aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff das Fluoresceïn zu regeneriren, doch ohne Erfolg, da es sich dabei grossentheils zersetzte. Dabei scheint nicht etwa ein Fluorescïn zu entstehen; wenigstens konnte man durch Behandlung der Lösung mit den verschiedensten Oxydationsmitteln kein Fluoresceïn regeneriren. Auch ein Barytsalz erhält man als Niederschlag mittels Baryumacetats, aber ebenfalls unkrystallisirbar. Ein Silbersalz war durch Silbernitrat nicht zu erhalten, indem dabei die Substanz zersetzt wurde. Thonerdesalze geben einen rosarothen, Eisenoxydsalze einen braunrothen Lack. Brom in Eisessig gelöst und zu der Lösung der Verbindung in Eisessig gesetzt, gibt damit ein Produkt, welches beim

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1598.

Eingiessen in Wasser sich ausscheidet. — Mit α-Naphtol ohne Condensationsmittel geschmolzen, scheint Maleïnsäureanhydrid, kein Fluoresceïn zu geben. Mit Chlorzink oder Schwefelsäure geschmolzen, entsteht eine wasserlösliche Verbindung, deren alkoholische Lösung hellgelb mit dunkelgelber Fluorescenz ist. β-Naphtol gibt ein Fluoresceïn, dessen alkalische Lösung braun mit grünblauer Fluorescenz ist, Orcin eine braune Lösung mit moosgrüner Fluorescenz.

Nach E. Hjelt[1]) erhält man durch Erhitzen von 5 Th. Brenzweinsäure, 9 Th. Resorcin und 18 Th. Schwefelsäure auf 150⁰ leicht das Fluoresceïn der Brenzweinsäure. Wird die Schmelze mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, so fällt der Farbstoff als braunrothes Pulver $C_{17}H_{16}O_6$ aus. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die alkalischen Lösungen sind im concentrirten Zustande roth, beim Verdünnen tritt die schöne gelb grüne Fluorescenz hervor. Die Lösung des Farbstoffes in Ammoniak gibt mit Kupfersulfat einen braunen Niederschlag, welcher aus einem basischen Kupfersalze besteht. Werden die salzsauren Lösungen des Farbstoffes mit Bromwasser versetzt, so entsteht ein rother flockiger Niederschlag, das Pyrotartryleosin. $C_{17}H_{12}Br_4O_6$.

Zum Nachweise, dass im Aurin und der Rosolsäure zwei Hydroxyle enthalten sind, hat E. Ackermann[2]) einige Salze und Aether derselben hergestellt. Ein Kaliumsalz, dessen Analyse sich der Formel $C_{19}H_{12}K_2O_3$ näherte, erhielt derselbe durch möglichst vollständiges Neutralisiren des Aurins mit Kalilauge und Eindampfen. Es bildet eine feste Masse, welche prachtvoll in den verschiedensten Farben schillert und dessen Pulver eine braunrothe Farbe hat. Es ist in Wasser so löslich, dass es nicht krystallisirt; auch Alkohol löst es leicht. — Tetranitroaurin, $C_{19}H_{10}(NO_2)_4O_3$, wurde durch allmähliches Eintragen von gepulvertem Aurin in 4 Th. Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. dargestellt; letztere muss hierbei durch kaltes Wasser kühl gehalten werden. Das Aurin löst sich auf und man erhält eine dunkelrothe Flüssigkeit. Wird die Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich die Nitroverbindung als hellgelber Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen aus Alkohol krystallisirt wurde. Man erhält das Tetranitroaurin in Form etwas bräunlich gelber mikroskopischer Nadeln, welche beim Erhitzen verpuffen, bei vorsichtigem Erwärmen gegen 140⁰ schmelzen. Das Tetranitroaurin ist fast unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, dagegen leicht löslich in Alkohol. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst es sich mit dunkelrother Farbe. Dem Baryumsalze entspricht die Formel $Ba.C_{19}H_8(NO_2)_4O_3$, dem Silbersalze $Ag_2.C_{19}H_8(NO_2)_4O_3$, dem Aethyläther $(C_2H_5)_2C_{19}H_8(NO_2)_4O_3$.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1280.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1624.

A. Staub und W. Smith[1]) bestätigen, dass die in der Aurinfabrikation auftretenden weissen Krystalle aus 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Phenol bestehen. Zur Entscheidung der Frage, ob nascirende Kohlensäure in Gegenwart von Phenol und Schwefelsäure Aurin zu bilden im Stande sei, wurden 2 Grm. Malonsäure und 5 Grm. Phenol, gut gemischt, mit 10 Grm. Schwefelsäure übergossen und im Oelbade langsam auf 120° erhitzt. Im gleichen Oelbade befand sich eine zweite Probe, nur aus Malonsäure und Schwefelsäure bestehend. In beiden Reagensröhren begann die Kohlensäureentwickelung gleichzeitig und war nach 3 bis 4 Stunden beendigt. Beim Eingiessen in Wasser ging alles in Lösung und nach Uebersättigen mit Alkali konnte auch nicht die geringste Spur einer Rothfärbung bemerkt werden. Dies widerspricht der von Zulkowski geäusserten Vermuthung, dass nascirende Kohlensäure die Aurinbildung bedinge, eher ist der Ansicht Nencki's[2]) beizustimmen, nach welcher die entstehende Ameisensäure dieselbe herbeiführt. Versuche mit den isomeren Naphtolen haben gezeigt, dass diese mit wasserfreier Oxalsäure ähnliche Verbindungen bilden, wie das Phenol. Die β-Naphtolverbindung (β-Naphtylorthooxalat), $C_2H_2O_4(C_{10}H_7OH)_2$, wird z. B. erhalten, wenn man die entsprechenden Mengen Oxalsäure und β-Naphtol, in Eisessig gelöst, zusammenbringt und während mehrerer Stunden bis nahe zum Sieden erhitzt[3]).

Zur Untersuchung der farbigen Verbindungen des Phenoles mit aromatischen Aldehyden versetzte K. Zulkowsky[4]) 61 Grm. Salicylaldehyd und 49 Grm. Phenol allmählich unter Kühlung mit einem Gemisch von 50 Grm. Schwefelsäure und 16 Grm. Eisessig. Die erhaltene Masse wurde in alkalischer Lösung oxydirt, die oxydirte Lösung von dem ausgeschiedenen Manganoxyde abfiltrirt und der Farbstoff mit Schwefelsäure herausgefällt. Der von den Salzen und überschüssiger Schwefelsäure befreite Farbstoff stellt im getrockneten Zustande ein amorphes, ziegelrothes Pulver dar, welches sich in Weingeist mit intensiv braungelber Farbe löst und mit Aetzkalilauge eine rothviolette Lösung von ausserordentlicher Farbentiefe liefert. Kochendes Anilin verändert den Farbstoff nicht, während Aurin hierbei in einen blauen Farbstoff (Azulin) übergeführt wird. Mehrfache Tastversuche führten zu dem Ergebniss, dass ein aurinähnlicher Farbstoff nur dann gebildet werde, wenn man Phenol in grossem Ueberschusse anwendet; so dass auf 1 Mol. Salicylaldehyd 4 Mol. Phenol kommen. Die Ausbeute erhöht sich ferner wesentlich, wenn zur Beendigung der Reaction eine mehrstündige Erhitzung auf etwa 120° vorgenommen wird. Man erhält die besten Resultate, wenn man 50 Grm. Salicylaldehyd mit 154 Grm. Phenol mischt und hierzu unter guter Kühlung allmählich

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1740.
2) Journ. f. prakt. Chemie 25 S. 278.
3) Vgl. Journ. of the Chemic. Soc. 45 S. 301.
4) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 108 und 221.

ein Gemisch von 26 Grm. Eisessig und 82 Grm. concentrirte Schwefelsäure zusetzt. Mit jedem Tropfen des Säuregemisches bildet sich eine rothe Färbung und schliesslich wird die Masse dicklich und braungelb. Erhitzt man dieselbe ungefähr $^1/_2$ Tag auf 120°, so nimmt sie einen grünen Metallglanz an und wird noch dickflüssiger als früher. Behufs der Reinigung wird die erhitzte Masse in viel heisses Wasser gegossen und damit verrührt. Nach dem Erkalten und Abgiessen der sauren, phenolhaltigen Flüssigkeit bleibt eine metallischgrüne, harzige Masse zurück, welche noch Phenol enthält und welches durch 3—4maliges Auskochen entfernt werden muss. Dadurch wird das Produkt immer fester und sieht schliesslich dem Corallin vollkommen gleich. — Nach dieser Methode erhielt Zulkowsky jedoch niemals Aurin oder das Oxydaurin nach Trzcinski[1]; überhaupt keine einheitliche Substanz, sondern das Rohprodukt war stets ein Gemenge von mindestens zwei amorphen Stoffen anderer Zusammensetzung und anderen Eigenschaften, von welchen der eine im reinen und analysirfähigen Zustande erhalten werden konnte. Zur Abscheidung wird das Rohprodukt in mässig concentrirter Natronlauge unter Erwärmung gelöst und in diese Lösung Schwefligsäure im Ueberschuss eingeleitet. Hierbei scheidet sich eine ockergelbe Masse in ziemlicher Menge aus. Die tief goldgelb gefärbte Bisulfitlösung, welche die zweite Verbindung enthält, wird von dem Niederschlage abfiltrirt, auf ungefähr 90° angewärmt und mit concentrirter Salzsäure so lange versetzt, bis derselbe völlig herausgefällt erscheint. Die Flüssigkeit ist nur so weit zu erhitzen, damit der Farbstoff vollständig ausgeschieden werde, dann lässt man das Ganze abkühlen, filtrirt den Farbstoff ab, wäscht mit kaltem Wasser so lange, bis das Filtrat keine Chlorreaction zeigt und trocknet denselben bei Zimmertemperatur. Wäre eine Sinterung eingetreten, so müsste der Farbstoff zerrieben und dann erst gewaschen werden. Im gereinigten und getrockneten Zustande sieht der Farbstoff genau so wie das Corallin aus, unterscheidet sich aber in mehrfacher Beziehung davon. Die Ausbeute an gereinigtem Farbstoff ist nahezu gleich der angewandten Menge von Salicylaldehyd. Wendet man ein Mischungsverhältniss an, in welchem die Phenolmenge kleiner ist, so bekommt man diesen Farbstoff gar nicht, oder nur in sehr kleinen Mengen. — Der zweite Farbstoff, welcher nach der Behandlung mit Schwefligsäure als ockerfarbiger Niederschlag zurückbleibt, löst sich in Weingeist mit intensiv braungelber Farbe und liefert mit Alkalien eine rothviolette Flüssigkeit von ausserordentlicher Farbentiefe. Mit Anilin erhitzt, liefert er keinen blauen Farbstoff; er stimmt also in den angeführten Eigenschaften mit dem Oxydationsprodukte des harzigen Corallinbestandtheils überein. Nimmt man anstatt Salicylaldehyd Paraoxybenzaldehyd, so kann man bei der Bereitung die gleichen Erscheinungen wahrnehmen. Es bilden sich bei diesem Processe Produkte, welche den vorigen im Aussehen und in der Zusammen-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 2835.

setzung vollständig gleichen. — Ein aurinähnlicher Farbstoff wurde in gleicher Weise erhalten nach der Gleichung: $2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O + O_2 = C_{20}H_{20}O_6 + 2H_2O$. Der dazu erforderliche Sauerstoff scheint der atmosphärischen Luft entnommen zu werden. Für diesen aurinähnlichen, mit den beiden Aldehyden erzeugten Farbstoff schlägt Zulkowsky den Namen Auron vor. — Weitere Untersuchungen ergaben, dass das Corallin eine Substanz enthält, welche mit dem Auron wenn nicht identisch, so doch nahe verwandt ist; auch ist hierdurch die Ansicht, dass die aromatischen Aldehyde an der Aurinbildung betheiligt sind, in Frage gestellt.

Ferner wurden in einem Kolben 1 Mol. Benzoesäure und 1 Mol. Resorcin gebracht und so viel Chlorzink als das Resorcin wiegt, dann auf 170° erhitzt. Die Reaction tritt gleich nach dem Schmelzen der Mischung ein, welche sich anfänglich gelb, später tiefroth färbt. So lange noch Stücken des Zinkchlorides zu bemerken sind, ist der Kolben manchmal umzuschwenken. Sollte sich in den höheren Lagen des Kolbens etwas Sublimat ansetzen, so muss dasselbe durch tieferes Einsenken des Kolbens abgeschmolzen oder mittels eines Glasstabes hineingestossen werden. Nach 6 bis 8 Stunden lässt man abkühlen, füllt den Kolben mit kochendem Wasser an und erweicht die Schmelze vollends auf dem Wasserbade. Man kühlt den Inhalt durch Einstellen in kaltes Wasser ab und giesst die gelbe, zinkhaltige Lauge von dem Rückstande ab. Dieses Auslaugen wird noch 4 bis 5 Mal wiederholt; schliesslich bleibt ein cantharidenglänzender Rückstand übrig, welcher bei völliger Abkühlung fest ist. Um den Farbstoff krystallisirt zu erhalten, übergiesst man denselben mit möglichst wenig 50procentigem Weingeist, worin er ungemein leicht löslich ist, und erhitzt zum Kochen, bis sich der Rückstand völlig aufgelöst hat. Aus der tiefbraunen Lösung scheiden sich gleich beim Abkühlen Krystalle aus, welche man durch längere Zeit im Kolben vermehren lässt. Schliesslich werden dieselben abfiltrirt, deren Mutterlauge kräftig abgesaugt und mit etwas 50proc. Weingeist gewaschen. Die so erhaltenen und getrockneten Krystalle lösen sich in Weingeist weit schwieriger auf, als das Rohprodukt. Deren Lösung ist goldgelb und zeigt eine hellgrüne Fluorescenz, welche bei Zusatz von Ammoniak oder Kali viel stärker hervortritt. Der Theorie nach sollte dieser Farbstoff mit Doebner's Resorcinbenzeïn identisch sein, welches aus Resorcin und Benzotrichlorid erhalten wurde [1]). Statt des Chlorzinkes kann man auch Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel verwenden. — 1 Mol. Benzoesäure und 2 Mol. Orcin geben in entsprechender Weise einen goldgelben Farbstoff.

E. Reinisch [2]) hat (vorläufige) Versuche über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenol oder Resorcin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ausgeführt.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1880 S. 610.
2) Berichte der österreich. chem. Gesellschaft 1884 S. 39.

H. Brunner und Ch. Krämer[1]) berichten über verschiedene Phenolfarbstoffe. Wird Nitrobenzol mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 170° erwärmt, so bildet sich Azoresorufin und Paraamidophenolsulfonsäure. Aus den von den Verf. festgestellten Umständen, dass nur Paranitrophenol, Paraamidophenolsulfonsäure und Paraamidoresorcinsulfonsäure (sowie auch Paranitrotoluol), nicht aber die entprechenden Ortho- und Metaderivate Farbstoffe geben, dass von den zweiatomigen Phenolen nur Resorcin, nicht aber Hydrochinon und Brenzcatechin die Farbkörper liefern, und dass Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin beim Erwärmen mit Resorcin oder Orcin und concentrirter Schwefelsäure zinnoberroth fluorescirende Verbindungen geben, nicht aber beim Erhitzen mit Hydrochinon und Brenzcatechin, geht hervor: dass in den Liebermann'schen Farbstoffen das Stickstoffatom zu einem Hydroxyl sich in der Parastellung befindet, und dass von den mehratomigen Phenolen nur solche, deren Hydroxyle in der Metastellung sind, dieselben bilden können.

Zur Herstellung des Resorcinfarbstoffs $C_{36}H_{25}BrN_2O_{10}$ werden 4 Grm. Resorcin in ganz wenig Wasser gelöst, mit 30 Kubikcentim. Bromwasserstoffsäure von 1,49 spec. Gew. und 10 Kubikcentim. Salpetersäure von 1,39 spec. Gew. versetzt. Man erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit sich schön violett färbt (stärkeres und längeres Erhitzen muss vermieden werden) und giesst dann in Wasser. Es scheidet sich eine rothe Masse aus, welche auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und durch Lösen in Alkohol gereinigt wird. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Substanz als eine cantharidengrünglänzende Masse, die sich in Alkohol mit rother Farbe auflöst und auf Zusatz von Alkalien eine blaue, braun fluorescirende Flüssigkeit bildet. Vermuthlich wird in dem Brom-Königwasser NOBr entstehen, welches zunächst mit einem Theil des Resorcins Nitrosoresorcin bildet: $C_6H_4(OH)_2 + NOBr = HBr + C_6H_3(OH)_2NO$. 2 Mol. Nitrosoresorcin treten sodann, unter Austritt von 4 Mol. Wasser, mit 4 Mol. Resorcin zu der Verbindung $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$ zusammen:

$$\underset{\text{Nitrosoresorcin}}{2C_6H_3(OH)_2NO} + \underset{\text{Resorcin}}{4C_6H_4(OH)_2} = 4H_2O + \underset{\text{Farbstoff}}{C_{36}H_{26}N_2O_{10}}.$$

Orcin gibt in entsprechender Weise einen rothen Farbstoff, welcher sich in Alkohol mit gelber Farbe löst. — Auffallend ist, dass Nitrobenzol, Weselsky's Reagens (salpetrigsäurehaltige Salpetersäure) und Liebermann's Reagens (Nitrosylschwefelsäure) bald in ähnlicher, bald in verschiedener Weise wirken. So reagirt das Resorcin mit allen drei Reagentien in gleichem Sinne: es entsteht Azoresorufin. Wie schon Brunner zeigte, bildet Nitrobenzol mit Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol und Parakresol keinen, wohl aber mit Phenol, Orcin und Thymol rothe Farbstoffe. Nach angestellten Versuchen bildet

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1867 und 1875.

Weselsky's Reagens von den erwähnten Phenolen, zu denen noch Phloroglucin hinzuzufügen ist, nur mit Resorcin und Orcin Farbstoffe, während Liebermann's Reagens sich dem Nitrobenzol am ähnlichsten verhält, und ausser mit Resorcin noch mit Phenol, Orcin und Thymol, nicht aber mit den anderen genannten Phenolen, Farbstoffe bildet. Wie Nitrobenzol mit Resorcin und Schwefelsäure Azoresorufin bildet, so entsteht beim Erhitzen von *p*-Nitrotoluol mit Resorcin und Schwefelsäure ein Dimethyläther des Azoresorufins $C_{24}H_{14}(CH_3)_2N_2O_7$. — 11 Grm. Resorcin, 7 Grm. *p*-Nitrotoluol werden mit 150 Grm. concentrirter Schwefelsäure unter stetem Umrühren erhitzt. Die Reaction beginnt bei 140° und ist bei 185° vollendet. Der abgeschiedene reine Farbstoff bildet dunkelrothe Nadeln, welche sich in Alkalien mit purpurrother Farbe und herrlicher, zinnoberrother Fluorescenz lösen. — Bei der Herstellung des Liebermann'schen Phenolfarbstoffes $C_{18}H_{15}NO_3$ (vgl. J. 1874. 872), wurde noch ein zweiter Farbstoff, $C_{18}H_{17}NO_5$ abgeschieden, welcher in Aether unlöslich ist. Auch Orcin gibt nach diesem Verfahren zwei Farbstoffe: $C_{21}H_{21}NO_6$ und $C_{21}H_{21}NO_7$. Es wurden ferner zu einer kaltgehaltenen Lösung von 4 Grm. Orcin in 300 Kubikcentim. Aether 40 bis 45 Tropfen von Weselsky's Reagens gefügt. Die Einwirkung beginnt sofort und schon nach einigen Stunden setzen sich an den Gefässwänden kleine, braune, prismatische Krystalle an. Nach einigen Tagen werden sie auf einem Filter gesammelt und besser mit Alkohol, nicht, wie Weselsky angibt[1], mit Wasser gewaschen. Man kann die Krystalle aus Eisessig umkrystallisiren; da dieses aber ohne merklichen Verlust nicht auszuführen, und die Ausbeute sehr gering ist, so ist es besser, dieselbe wieder in Soda zu lösen und mit Salzsäure auszufällen, abzufiltriren und mit Wasser auszuwaschen. Scharlachrothes Pulver, desselben alkalische Lösungen eine ganz prachtvolle, orangerothe Fluorescenz zeigen; es ist dieser der schönste Orcinfarbstoff. Seine alkalische Lösung gibt, mit Brom behandelt, ein in alkoholischer Lösung herrlich blutroth fluorescirendes Derivat. Die Analyse führte zu derselben Formel, welche bereits Weselsky aufstellte: $C_{14}H_{11}NO_3$. — Zur Herstellung des Mononitrosoorcins werden 12 Grm. Orcin (1 Mol.), 4 Grm. Aetznatron (1 Mol.) in Wasser gelöst und zu Syrup eingedampft, erkalten gelassen und allmählich 12 Grm. Amylnitrit (1 Mol.) unter Umrühren zugesetzt. Die Reaction beginnt sofort und thut man gut, mit etwas Quarzsand zu vermengen. Die Masse verdickt sich unter Bräunung und wird unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade so lange gelinde erwärmt, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag gibt. Darauf löst man in ganz wenig kaltem Wasser, filtrirt und zersetzt das Mononatriumnitrosoorcinat mit verdünnter Schwefelsäure. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es gereinigt. Das Nitrosoorcin $C_6H_2.CH_3(OH)_2NO$ bildet kleine, dunkelrothe Prismen,

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1874 S. 439.

die, ohne zu schmelzen, sich bei 110° schwarz färben. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Aether, wenig in Wasser und fast unlöslich in Chloroform und Benzol; kalte concentrirte Schwefelsäure scheint es nicht anzugreifen. Seine neutralen Alkalisalze geben mit Bleisalzen einen orangefarbenen, mit Kupfersalzen einen kastanienbraunen und mit Mercurisalzen einen gelben Niederschlag. — Auf dem Wasserbade mit Orcin und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, gibt es den Weselsky'schen Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$. — Wird Nitrobenzol mit concentrirter Schwefelsäure und Orcin erhitzt, so entseht abermals der Weselsky'sche Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$, wie leicht an der herrlichen orangerothen Fluorescenz der alkalischen Lösungen zu erkennen ist, jedoch in äusserst geringer Menge.

Erhitzt man nach M. C. Traub und C. Hock[1]) 100 Th. Resorcin mit Natriumnitrit und 5 Th. destillirtem Wasser und erhitzt das Ganze in einem Oelbade allmählich auf 110°, so wird die Masse, welche schon vorher sich gelb gefärbt hat, inzwischen bedeutend dunkler, es tritt, sobald die angegebene Temperatur erreicht ist, eine lebhafte Reaction ein, so dass man gut thut, vorerst die Flamme zu entfernen. Die Farbe des Kolbeninhaltes geht nun rasch in Himbeerroth über, die Einwirkung wird eine ruhigere; man erhitzt jetzt wieder unter Beobachtung einer obersten Temperaturgrenze von 115 bis 120°. Sehr bald tritt eine lebhafte Ammoniakentwicklung auf, die Schmelze erscheint vorübergehend rothviolett, blauviolett und endlich blau gefärbt. Hat die Ammoniakentwicklung ihr Ende erreicht, so verdünnt man mit etwas Wasser und versetzt die tiefblaue Lösung mit einer entsprechenden Menge Salzsäure. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt und mit möglichst wenig reinem Wasser ausgewaschen. Auf dem Dampfbade getrocknet, zeigt sich der Filterrückstand als glänzende, rothbraune, formlose Körner, welche sich leicht zerreiben lassen. Diese lösen sich nicht in Chloroform, Benzol und Benzin, leicht dagegen in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Aceton, Eisessig und Phenol, weniger gut in Aether und reinem Wasser. Alle diese Lösungen zeigen eine eigenthümliche Rothfärbung, welche sich am meisten derjenigen vieler Rothweine und des Himbeersaftes nähert. Die geringste Spur eines zugesetzten Alkalis genügt, um sofort wieder eine Blaufärbung der Lösung herbeizuführen. Der Farbstoff scheint mit Lackmus identisch zu sein und wird daher Lakmoid genannt.

Kocht man das aus phenolparasulfosaurem Kalium erhaltene mononitrophenolparasulfosaure Kalium mit verdünnter Salpetersäure bis zur aufhörenden Gasentwickelung, so erhält man nach Beyer und Kegel in Lindenau-Leipzig (D. R. P. Nr. 27271) ein in saurer Lösung gelb gefärbtes Salz: $C_6H_3.OH.SO_3K.NO_2 + NO_3H = H_2O + C_6H_2.OH.SO_3K.(NO_2)_2$. — Denselben Farbstoff erhält man auch beim Kochen von phenolparasulfosaurem Kalium mit überschüssiger ver-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2615.

dünnter Salpetersäure bis zum Aufhören der Gasentwickelung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4.OH.SO_3K + 2NO_3H = 2H_2O + C_6H_2.OH.SO_3K.(NO_2)_2.$$

Phenolorthosulfosaures bezieh. mononitrophenolorthosulfosaures Kalium liefert bei gleicher Behandlung einen isomeren, ziemlich ebenso färbenden Farbstoff, welcher jedoch leichter im Wasser löslich ist. Denselben Farbstoff erhält man aus phenoldisulfosaurem Kalium beim Kochen mit mässig verdünnter Salpetersäure. An Stelle der angeführten Kalisalze kann man auch sämmtliche andere Salze obiger Phenolsulfosäuren, wie Natron-, Magnesia-, Kalk- u. a. Salze anwenden; statt der freien Salpetersäure kann selbstverständlich auch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure treten. Endlich können obige Phenolsulfosäuren ungetrennt einzeln oder gemischt verwendet werden, um gleiche Farbstoffe zu erzielen. Statt mit verdünnter Salpetersäure zu kochen, kann man die Phenolsulfosäuren bezieh. ihre Salze mit stärkerer Salpetersäure bezieh. einem Salpetersäuregemische behandeln und dann erst zur Vollendung der Reaction höher erhitzen. Da Diazobenzolparasulfosäure beim Kochen mit Wasser in Phenolparasulfosäure übergeht, so liefert dieselbe beim Kochen mit Salpetersäure und Wasser selbstverständlich denselben Farbstoff wie Phenolparasulfosäure, die von der gewöhnlichen Anilindisulfosäure sich ableitende Diazobenzoldisulfosäure denselben Farbstoff wie Phenoldisulfosäure. 100 Kilogrm. mononitrophenolparasulfosaures Kalium werden z. B. mit einem Gemische von 100 Kilogrm. Salpeter, 100 Kilogrm. Schwefelsäure und 500 Liter Wasser bis zum Aufhören der Gasentwickelung gekocht und heiss filtrirt; der Farbstoff wird durch Auskrystallisation gewonnen. Oder 100 Kilogrm. phenolparasulfosaures Kalium werden mit 168 Kilogrm. Salpeter, 200 Kilogrm. Schwefelsäure und 500 Liter Wasser wie oben behandelt. Dinitroorthosulfosaures Kalium krystallisirt beim Erkalten nur unvollständig aus. Der in Lösung bleibende Rest wird deshalb durch Eindampfen nach theilweiser Neutralisation oder durch Ausfällung der Schwefelsäure mit überschüssigem Chlorbaryum durch Zusatz von Natronlauge als schwer lösliches basisches Barytsalz gewonnen, das durch Umsetzung mit Kalium- oder Natriumsulfat in die entsprechenden Alkalisalze übergeführt wird.

Die Leeds Manufacturing Company in Brooklyn (D. R. P. Nr. 26 186) will dadurch einen neuen Farbstoff, Echurin genannt, herstellen, dass sie 5 Th. Pikrinsäure mit 3 Th. Flavin innig mischt, 12 Th. Salpetersäure von 36° B. zusetzt, das Ganze bei einer Temperatur nicht über 100°, also am besten in einem Wasserbade, erhitzt und bis zur Trockne eindampft. Beim Eingiessen der Salpetersäure in das Gemenge von Flavin und Pikrinsäure entwickeln sich unter beträchtlicher Temperaturerhöhung dichte Salpetersäuredämpfe und das Flavin wird dabei nitrirt, während die Pikrinsäure sich später bei dem Nitroflavin ganz unverändert vorfindet; der neue gelbe Farbstoff besteht daher aus einem innigen Gemenge der Pikrinsäure mit den durch

Einwirkung der Salpetersäure auf das Flavin entstandenen Produkten, dem Nitroflavin.

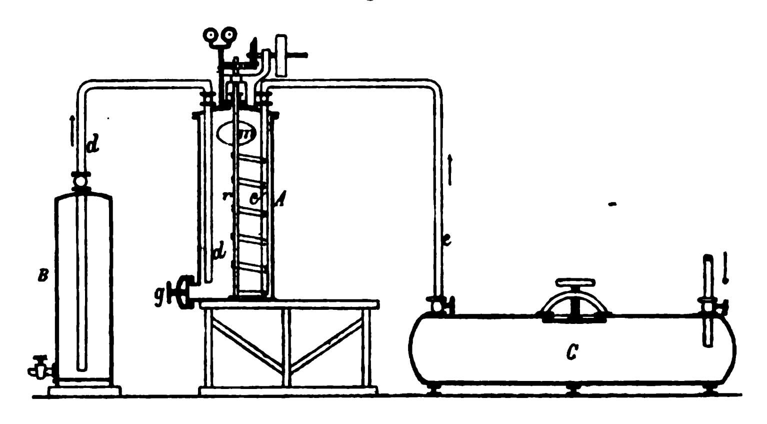
Nach dem Verfahren zur Herstellung Schwefel haltiger Farbstoffe von Ewer und Pick in Berlin (*D. R. P. Nr. 28529) erhitzt man 1 Mol. Paranitranilin, Paraniträthylanilin oder Paranitrodimethylanilin mit 1 Mol. Schwefel; es bildet sich unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung die entsprechende Thioverbindung, welche durch Reduction in das Thiotetramin übergeht. Je nachdem letzteres aus einem primären, sekundären oder tertiären Paranitramin entstanden ist, entsteht aus demselben durch Oxydation ein violetter, blauer oder grünblauer Farbstoff. Wie die Abkömmlinge des Anilins verhalten sich auch die Abkömmlinge des Orthotoluidins, Orthoamidoanisols und Orthoamidophenetols. Durch Einführung von Alkylgruppen in die primäre oder sekundäre Amidogruppe der Thioparanitramine entstehen die entsprechenden sekundären oder tertiären Amine. Man erhitzt z. B. 20 Kilogrm. Paranitranilin mit 10 Kilogrm. Schwefel in einem mit Rückflusskühler versehenen Kessel auf 230 bis 250°, bis eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwickelung eintritt, und erhält die Masse bis zur Beendigung der Reaction auf dieser Temperatur. Das zu einer braunen, spröden Masse erstarrende Reactionsprodukt wird gepulvert und ungefähr 3 Stunden lang mit 105 Kilogrm. Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O$) und 100 Th. 30procentiger, mit 150 Liter Wasser verdünnter Salzsäure erhitzt. Die entstandene bräunliche Lösung verdünnt man mit etwa 800 Liter Wasser und fällt das Zinn mit 65 Kilogrm. Zinkstaub aus. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und setzt zu demselben so lange von einer 15procentigen Eisenchloridlösung, bis durch weiteren Zusatz des letzteren kein Farbstoff mehr gefällt wird. Der als blaue Flocken in der Lösung der übrigen Bestandtheile aufgenommene Farbstoff wird durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, durch Lösen in Wasser, Filtriren seiner Lösung und nochmaliges Fällen u. dergl. gereinigt. Der getrocknete und gepulverte Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar, dessen wässerige Lösung Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle röthlich-violett anfärbt. — Farbstoffe mit gleicher oder ähnlicher färbender Eigenschaft erhält man aus Metanitroorthotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$), Metanitroorthoamidoanisol und Metanitroorthoamidophenetol. Erhitzt man in entsprechender Weise 24 Kilogrm. Paranitroäthylanilin mit 10 Kilogrm. Schwefel auf 240 bis 250°, so erhält man einen blauen Farbstoff. Aehnliche Farbstoffe liefern Paranitromethylanilin, Metanitroortho-Aethyltoluidin und -Methyltoluidin, Metanitroortho-Methylamidoanisol und -Aethylamidoanisol, Metanitroortho-Methylamidophenetol und -Aethylamidophenetol. — Durch Erhitzen von 24 Kilogrm. Paranitrodimethylanilin mit 10 Kilogrm. Schwefel erhält man ein braunes Pulver, dessen Lösung grünstichig blau färbt. Ebenso färbende Stoffe erhält man aus Paranitrodiäthylanilin und -Methyläthylanilin, Metanitroorthodimethyltoluidin, -Diäthyltoluidin und -Methyläthyltoluidin,

Metanitroorthodimethylamidoanisol, -Diäthylamidoanisol und -Methyläthylamidoanisol, Metanitroorthodimethylamidophenetol, -Diäthylamidophenetol und -Methyläthylamidophenetol. — Das Reactionsprodukt aus 20 Kilogrm. Paranitroanilin und 10 Kilogrm. Schwefel, erhalten durch längeres Erhitzen auf 240 bis 250°, fein gepulvert und in einem Autoklaven mit 16 Kilogrm. Salzsäure von 30 Proc. Gehalt und 7 Kilogrm. Aethylalkohol etwa 10 Stunden lang auf 240 bis 250° behandelt, liefert in entsprechender Weise einen blauen Farbstoff. Nimmt man statt 7 Kilogrm. Aethylalkohol 10 Kilogrm. Methylalkohol, so erhält man einen grünblauen Farbstoff.

Wenn man aromatische Paradiamine bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in kalten, verdünnten, sauren Lösungen oxydirt, so erhält man bekanntlich nach der sogen. Lauth'schen Reaction violette bis grünblaue Farbstoffe, violett z. B. nach der Formel: $2C_6H_4(NH_2)_2 + H_2S + 3O = S(C_6H_3)_2N.NH.NH_2 + NH_3 + 3H_2O$. Von den Nebenreactionen sind nach W. Majert in Heidelberg (*D. R. P. Nr. 27 277) besonders bemerkenswerth die Bildung eines höher geschwefelten rothen Farbstoffes und die Oxydation des grössten Theiles des Schwefelwasserstoffes zu Wasser und Schwefel, ohne dass letzterer in Reaction tritt. In Folge des letzteren Vorganges muss man, um eine möglichst grosse Ausbeute von violettem Farbstoff zu erzielen, in sehr grosser Verdünnung arbeiten, damit die Flüssigkeit einen genügend grossen Ueberschuss an Schwefelwasserstoff enthalten kann. Man erhält die beste Farbstoffausbeute, wenn man auf 1 Th. Phenylenparadiamin 200 Th. des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungsmittels von 15° anwendet, während die Theorie nur 33 Th. verlangt. Andererseits steigt die Farbstoffausbeute mit der Acidität der Schwefelwasserstoff haltigen Lösung. In Folge der grossen Flüssigkeitsmenge steht aber die Ausbeute in keinem Verhältnisse zu dem Kostenaufwande, welchen die Anwendung einer ein gewisses Maass überschreitenden Menge Säure verursacht. Um zur Vermeidung dieser Uebelstände in sauren concentrirten Lösungen unter Druck oxydiren zu können, soll ein mit Blei ausgefütterter Kessel *A* (Fig. 149 S. 560) von 2 Kubikmeter Inhalt angewendet werden, welcher einen Druck von 25 Atm. aushält. Der Kessel ist mit kupfernem Rührwerke *r*, Vacuummeter, Manometer, Mannloch *m* und einem sich bei 20 Atm. Druck öffnenden Sicherheitsventile versehen. In den Kessel *A* füllt man 20 Kilogrm. Phenylenparadiamin, welches in 1200 Kilogrm. Schwefelsäure von 25° B. gelöst ist, lüftet das Sicherheitsventil und lässt aus dem Kessel *B* 40 Kilogrm. gepressten Schwefelwasserstoff durch das Rohr *d* in den Kessel *A* treten. Sobald aus dem Kessel *A* die Luft verdrängt ist, schliesst man das Sicherheitsventil. Die Flüssigkeit im Kessel *A* kühlt sich bedeutend ab, während der Druck auf etwa 5 Atm. gestiegen ist. Dann setzt man die Rührer des Kessels *A* in Thätigkeit und drückt mittels gepresster Luft so lange eine 20procentige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd aus dem Druckgefässe *C* durch Rohr *e* in den Kessel *A*, bis das Vacuummeter eine

Luftleere von 200 Millim. zeigt. Während der Oxydation ist es gut, den Kessel *A* zu kühlen. Man erhält eine grüne Lösung, in welcher ausgeschiedener Eisenvitriol und Schwefel enthalten sind. Durch Oeffnen des Verschlusses *g* wird der Inhalt des Kessels *A* in einen Bottich, welcher etwa 2 Kubikmeter Wasser enthält, abgelassen. Die nunmehr violett werdende Lösung wird filtrirt und der Farbstoff durch

Fig. 149.



Chlorzink und Kochsalz gefällt. Derselbe färbt violett und kann durch wiederholtes Lösen und Fällen rein erhalten werden. Unter denselben Bedingungen gewinnt man aus Paramidoäthylanilin einen blauen, aus Paramidodimethylanilin, Paramidodiäthylanilin und Paramidomethyläthylanilin grünblaue Farbstoffe. Die Schwefelsäure kann dabei durch concentrirte Salzsäure ersetzt werden.

Zur Darstellung blauer, Schwefel haltiger Farbstoffe empfiehlt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. Nr. 25 240) aus Nitrosodimethylanilin bezieh. Nitrosodiäthylanilin gewonnene Schwefel haltige Basen. Zur Herstellung derselben werden z. B. 10 Kilogrm. Dimethylanilin in 10 Liter Salzsäure von 21,5° B. und 50 Liter Wasser gelöst und unter Abkühlung mit einer Lösung von 7 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron in 25 Liter Wasser langsam versetzt. Nach einigem Stehen hat sich das Nitrosodimethylanilin der Hauptsache nach abgeschieden und die Lauge reagirt neutral. Man versetzt die ganze Reactionsmasse mit überschüssigem Schwefelammonium (etwa 20 Liter concentrirtes bezieh. je nach der Stärke etwas mehr oder weniger), erwärmt im Wasserbade unter gutem Umrühren so lange, bis das unangegriffene Schwefelammonium verjagt ist, lässt erkalten und filtrirt die wässerige Lauge von der gebildeten harzartigen, Schwefel haltigen Verbindung ab.

Zur Herstellung Schwefel haltiger Farbstoffe erhitzt man nach A. Bernthsen in Heidelberg (D. R. P. Nr. 25 150)

10 Th. Diphenylamin mit 4 Th. Schwefel am Rückflusskühler auf 250 bis 300° während 2 Stunden oder so lange, bis die Beendigung der Reaction sich durch das Aufhören der Schwefelwasserstoff-Entwickelung anzeigt. Zur Reinigung des so erhaltenen rohen Thiodiphenylamins wird dasselbe destillirt und das hellgelbe, krystallinisch erstarrende Destillat mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Zur Nitrirung trägt man dasselbe unter gutem Kühlen und Umrühren nach und nach in 5 Th. Salpetersäure von 40° B. Die erhaltene breiartige Mischung wird dann in viel kaltes Wasser eingetragen und die sich als hellgelbes Pulver ausscheidende Nitroverbindung filtrirt und gewaschen. Dieselbe ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter löslich in Eisessig. Statt freier Salpetersäure lassen sich auch die bekannten Nitrirungsgemische anwenden. Zur Reduction dieses nitrirten Thiodiphenylamins eignen sich die üblichen Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür, Eisen, Zinn oder Zink und Salzsäure o. dergl. Unter Anwendung von Zinn und Salzsäure verläuft die Reduction in der Wärme sehr schnell, die Nitroverbindung löst sich auf und es entsteht eine farblose Lösung, aus welcher nach der Entfernung des Zinnes durch Schwefelwasserstoff bezieh. Zink durch Eindampfen das salzsaure Salz der Leukobase bezieh. eine Chlorzinkdoppelverbindung desselben erhalten wird. Die Leukoverbindung ist dadurch charakterisirt, dass sie beim Uebersättigen mit Ammoniak sowie in Berührung mit irgend einem Oxydationsmittel sich sofort in einen violetten Farbstoff umwandelt. — Zur Oxydation des obigen Reductionsproduktes kann man zweckmässig direkt die mittels Zink entzinnte farblose Lösung anwenden. Auf Zusatz von Eisenchlorid bis zum schwachen Vorwalten desselben entsteht sofort eine intensiv violette Fällung des Schwefel haltigen Farbstoffes, welche, wenn nöthig, durch Zusatz von Kochsalz vervollständigt werden kann. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages kann derselbe durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser weiter gereinigt werden; auch erhält man den Farbstoff völlig rein und in Gestalt feiner Krystallnadeln, wenn man seine concentrirte wässerige Lösung durch Zusatz von Salzsäure fällt. Im trockenen Zustande ist der Farbstoff ein metallisch glänzendes, grünes Krystallpulver, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche bei steigendem Wasserzusatze zuerst in ein reines Blau und dann in Violett übergeht. Die durch Alkalien in Freiheit gesetzte Farbstoffbase ist roth und in Aether mit gelbrother Farbe löslich. Beim trocknen Erhitzen wird der Farbstoff unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Seine wässerige Lösung ist intensiv violett gefärbt und wird durch Reductionsmittel, wie Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure, Hydrosulfitlösung u. dergl. schnell entfärbt, Oxydationsmittel stellen die violette Farbe wieder her. Der Farbstoff fixirt sich direkt auf animalischer Faser und eignet sich besonders zum Färben von animalisirter oder tannirter Baumwolle. — Durch den Eintritt von Alkoholradikalen in das Farbstoffmolekül entstehen Farbstoffe von violettblauem bis blaugrünem Tone; dieselben lassen sich sowohl aus dem violetten

Farbstoffe, wie aus dessen Leukobase in der üblichen Weise durch die Brom-, Chlor- und Jodverbindungen von Methyl, Aethyl, Amyl und Benzyl darstellen. Die aus der Leukobase entstehenden alkylirten Leukoverbindungen gehen durch Oxydation schnell in die entprechenden Farbstoffe über. — Zur Darstellung eines blauen, methylirten Abkömmlinges verfährt man z. B. in der Weise, dass man 4 Th. des violetten Farbstoffes mit einer Auflösung von 3 Th. Natronhydrat in 12 Th. Methylalkohol und mit 6 Th. Jodmethyl in einem Autoklaven während 8 bis 10 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Nach dem Abtreiben der flüchtigen Produkte wird die Farbstoffbase von den Natronsalzen getrennt, durch verdünnte Salzsäure in ihr Chlorhydrat umgewandelt und letzteres durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Kochsalz und Chlorzink in einer verwendbaren Form abgeschieden (vgl. J. 1883. 551).

Nach ferneren Mittheilungen von A. Bernthsen[1]) geht das Thiodiphenylamin durch Einführung zweier Amidogruppen in das Lauth'sche Weiss über, und die analoge Constitution des letzteren und des Methylenblaus hat sich durch Behandlung der beiden Leukobasen mit Jodmethyl nachweisen lassen. Beim langsamen Eintragen fein gepulverten Thiodiphenylamins in 20 Th. Salpetersäure von 1,44 spec. Gew., welches mit Eis oder einem Gemisch von Eis und Salz gekühlt ist, so dass die Temperatur sich nicht über 0 bis 8° erhebt, lösen sich die ersten eingetragenen Theile zu einer gelbrothen Flüssigkeit, sehr bald beginnt indess die Ausscheidung einer gelben, krystallinischen Verbindung. Nach vollendetem Eintragen und einigem Stehen ist eine beträchtliche Menge dieser Verbindung auskrystallisirt, aber die Mutterlauge enthält noch eine Nitroverbindung gelöst, welche mit der auskrystallisirten isomer ist. Das abgeschiedene α-Dinitrophenylaminsulfoxyd, $C_{12}H_7N_3SO_5$, bildet nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser und Auskochen mit Alkohol, der es fast völlig ungelöst lässt, ein aus kleinen Krystallen bestehendes hellgelbes Pulver, welches in den meisten üblichen Lösungsmitteln sehr wenig, z. B. auch in Eisessig, wenig löslich ist. Dagegen löst es sich in heissem Anilin ohne Veränderung. Die erhaltenen Nitroverbindungen lassen sich in salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür leicht in der Hitze zu farblosen Substanzen reduciren, welche durch Eisenchlorid zu intensiv gefärbten Produkten oxydirt werden, welch letztere durch heisses Zinnchlorür aber wieder reducirt werden. Hierdurch ist es möglich, die Anzahl der eingeführten Nitrogruppen zusammen mit dem an Schwefel gebundenen Sauerstoff titrimetrisch zu bestimmen. Es hat sich gezeigt, dass das α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd zur Reduction 7 Moleküle Zinnchlorür erfordert, was der Gleichung: $C_{12}H_7(NO_2)_2NSO + 14H = C_{12}H_7(NH_2)_2NS + 5H_2O$ entspricht. — Bei Innehalten der oben gegebenen Nitrirungsvorschrift bleibt in der Mutterlauge eine Verbindung gelöst, welche aus derselben durch Wasser als braungelbe Masse gefällt wird. Sie wurde nach dem Auswaschen ebenfalls mit Alkohol

ausgekocht; der Alkohol nahm einen kleinen Theil dabei auf, und hinterliess die Hauptmenge des Produktes als schön hellgelbes Pulver. Dass vorliegende Substanz gleicher Zusammensetzung mit der erst beschriebenen nicht identisch ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel hervor: die α-Verbindung geht dabei in das Lauth'sche Violett, die β-Verbindung in einen isomeren violettrothen Farbstoff über. Da letzterer nicht mit seinem Isomeren verunreinigt erhalten wird, so kann man schliessen, dass auch die β-Nitroverbindung keine bemerkbaren Mengen des α-Dinitrosulfoxydes enthält. — Zur Reduction wurden die Nitroverbindungen mit mässig concentrirter Salzsäure und Zinnchlorürlösung unter Zusatz von Zinn auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine farblose oder nur schwach gefärbte Lösung entstanden war. Alsdann wurde das Zinn durch metallisches Zink niedergeschlagen, die filtrirte Lösung verdünnt und mit Eisenchloridlösung versetzt. Der so aus dem α-Dinitrosulfoxyd erhaltene Farbstoff hat sich als vollkommen identisch erwiesen mit dem Hauptbestandtheil des aus dem p-Phenylendiamin durch Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid darstellbaren Lauth'schen Violett:

1) $C_{12}H_9NS + 2NO_3H + N = C_{12}H_7(NO_2)_2NSO + 2H_2O$;

2) $C_{12}H_7(NO_2)_2NSO + 14H = C_{12}H_7(NH_2)_2NS + 5H_2O$;
(Lauth'sches Weiss)

3) $C_{12}H_7(NH_2)_2NS = C_{12}H_{11}N_3S + O = C_{12}H_9N_3S + H_2O$.

Durch Reduction des β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyds und die beschriebene weitere Verarbeitung erhält man einen Farbstoff, welcher einen weit rötheren Ton als das Lauth'sche Violett besitzt, violettroth färbt, und von letzterem z. B. leicht dadurch zu unterscheiden ist, dass seine Lösung in wenig Salzsäure durch concentrirte Salzsäure nicht blau gefärbt wird, sondern die violettrothe Farbe beibehält. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe (das Isomere grün). Das salzsaure Salz desselben unterscheidet sich ausserdem durch seine beträchtlich leichtere Löslichkeit in Wasser bestimmt von dem Lauth'schen Violett, so dass eine Trennung beider keine Schwierigkeit bietet. Es krystallisirt bei scharfem Eindampfen der Lösung in dunklen Nadeln. Die Analysen ergaben die Zusammensetzung $C_{12}H_9N_3S,2HCl$. — Dass sich Methylenweiss durch Jodmethyl in ein schön krystallisirendes Jodmethyl verwandelt, wurde bereits mitgetheilt (J. 1883. 552). Es wurde diesem Jodid damals, weil Bernthsen dem Methylenweiss noch die Formel $C_{16}H_{21}N_3S$ zuschrieb, die Formel $C_{16}H_{20}(CH_3)N_3S + 2CH_3J$, gleich $C_{19}H_{29}N_3SJ_2$ zuertheilt, indess stimmen die analytischen Resultate eben so wohl zur um 2 Wasserstoffatome ärmeren Formel $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$. Dasselbe Jodmethylat wird erhalten, wenn man das Lauth'sche Weiss mit Jodmethyl und Methylalkohol längere Zeit auf 90 bis 100° erhitzt. Dies Pentamethyldiamidothiodiphenylamindijodmethylat wird von warmer Natronlauge nicht zersetzt. — Dieses und die Bildung des Methylenblaus aus dem Tetramethyldiamidodiphenylamin genügt, um die Constitution des Lauth'schen Violetts und des Methylblaus festzustellen. Für die Leukobasen gelten die gegebenen Formeln, das Lauth'-

sche Weiss ist also Diamidothiodiphenylamin, das Methylenweiss Tetramethyldiamidothiodiphenylamin. Die Farbstoffe selbst besitzen daher mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Constitution:

$N(C_6H_3)_2NH_2.S.NH.HCl$ und $N(C_6H_3)_2N(CH_3)_2S.N(CH_3)_2Cl$
(salzsaures) Lauth'sches Violett; (salzsaures) Methylenblau.

Die Base des Violetts ist daher als eine Ammoniak-, die des Blaus als eine Ammoniumbase aufzufassen. Mit dieser Auffassung stehen die Eigenschaften der Substanzen in erwünschter Uebereinstimmung; so wird das Violett aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt und dann von Aether aufgenommen, während die freie Blaubase nicht in entsprechender Weise sofort abgeschieden bez. von Aether gelöst wird. Ihrem chemischen Charakter nach erscheinen nunmehr die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Thiodiphenylamin gewissermaassen in der Mitte stehend zwischen den Triphenylmethanfarbstoffen und den Azofarben; wie bei letzteren scheint in ihnen der Farbstoffcharakter durch die gegenseitige Bindung der Stickstoffatome bedingt zu sein.

Zur Herstellung orangerother Farbstoffe und Umwandlung derselben in blaue, Schwefel haltige Farbstoffe werden nach R. Möhlau in Dresden (D. R. P. Nr. 25828) z. B. 14 Kilogrm. salzsaures Nitrosodimethylanilin und 8,5 Kilogrm. Dimethylanilin unter Erwärmen in 45 Kilogrm. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. gelöst. In der klaren gelben Lösung spielt sich bei 100° eine lebhafte Reaction ab, wobei die Masse eine braunrothe Farbe annimmt und in heftiges Schäumen geräth, bedingt durch das Entweichen von Wasserdämpfen. Durch Hinzufügen von Wasser wird der gebildete Farbstoff, welchen Möhlau „Rubifuscin“ nennt, theilweise abgeschieden. Seine vollständige Fällung gelingt durch theilweise Neutralisation der Säure mittels eines Alkalis, mit Ammoniak, Kalk, Soda u. dgl. Durch Umkrystallisiren gereinigt, wird er entweder in orangerothen feinen Nadeln oder in ausgebildeten goldglänzenden, braunrothen Prismen erhalten. Der Vorgang beruht auf der Aneinanderlagerung je eines Moleküls salzsauren Nitrosodimethylanilins und salzsauren Dimethylanilins unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser:

$$C_6H_4.NO.N(CH_3)_2.HCl + C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl = C_{16}H_{19}N_3.2HCl + H_2O.$$

Wie das Nitrosodimethylanilin und das Dimethylanilin verhalten sich die Nitrosoderivate anderer tertiärer aromatischer Amine und die anderen tertiären Amine. — Zur Bildung der blauen Farbstoffe wird die saure wässerige Lösung des Rubifuscins (man kann sich auch des oben erwähnten unmittelbaren Produktes der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dimethylanilin bedienen) bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit irgend einem Reductionsmittel (Zink, Zinn, Eisen, Schwefligsäure in Gasform oder in der Form von Salzen, unterschwefligsaures Natrium, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff) bis zur vollständigen Umwandlung in eine Leukoverbindung behandelt. Die Anwendung von Schwefelwasserstoff hat sich dabei als sehr zweckmässig

erwiesen. Das in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigte Produkt wird hierauf bis zum Verschwinden des Geruches nach diesem Gase mit Eisenchloridlösung oxydirt und der gebildete blaue Farbstoff nach dem Sättigen der Lösung mit Kochsalz durch Chlorzink oder ähnliche Chlormetalle gefällt und weiterer Reinigung unterworfen (vgl. J. 1883. 552).

Möhlau[1]) bestätigt ferner die Angabe von Bernthsen, dass die Zusammensetzung des Methylenweiss der Formel $C_{16}H_{19}N_3S$ entspricht und des Chlorzinkdoppelsalzes die Formel $C_{16}H_{19}N_3S.2HCl + ZnCl_2$.

R. Nietzki[2]) meint, dass eine Methylenblausynthese aus Tetramethyldiamidodiphenylamin in Wirklichkeit wohl gar nicht ausgeführt worden ist. Oxydirt man eine schwefelwasserstoffhaltige, saure Lösung der obigen Base mit Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe nicht blau, sondern grün. Es wird zunächst trotz des überschüssigen Schwefelwasserstoffes Dimethylphenylengrün gebildet. Erst nach längerem Stehen und wechselweisem Zusatz von Schwefelwasserstoff und Oxydationsmittel erhält man schliesslich eine rein blaue Lösung. Die Menge des gebildeten Farbstoffes ist aber sehr gering, und konnte trotz vieler Versuche nicht über 5 Proc. der Theorie gesteigert werden. — Das Dimethylphenylengrün wird durch Säuren sehr leicht zersetzt; säuert man die grüne Lösung mässig mit Salzsäure an, so nimmt sie beim Stehen bald eine schmutzig grauviolette Farbe an, es tritt ein starker Chinongeruch auf, und beim Uebersättigen mit Natronlauge entwickelt sich reichlich Dimethylamin. Wenn nun aus der grünen Verbindung $C_{16}H_{20}N_3Cl$ Chinon und Dimethylamin entstehen, so wäre es nicht unwahrscheinlich, dass diese Zersetzung nach der Gleichung $C_{16}H_{20}N_3Cl + 2H_2O = C_6H_4O_2 + NH(CH_3)_2 + (CH_3)_2NC_6H_4NH_2 + HCl$ vor sich ginge. Alsdann wird Dimethylparaphenylendiamin das dritte Produkt der Zersetzung. Da nun die Bildung des Methylenblaus stets in saurer Lösung vor sich geht, und das Phenylengrün dabei als Zwischenprodukt auftritt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei dessen Zersetzung durch Säure das entstehende Dimethylparaphenylendiamin im Entstehungszustande durch den Schwefelwasserstoff in Methylenblau übergeführt wird. Entstände Letzteres direkt aus dem Tetramethyldiamidodiphenylamin, so müsste auf diesem Wege voraussichtlich eine viel höhere Ausbeute zu erzielen sein, als aus Dimethylparaphenylendiamin. Charakteristisch ist übrigens die auch von Bernthsen beobachtete Thatsache, dass bei Oxydation eines schwefelwasserstoffhaltigen Gemenges von Dimethylphenylendiamin und Dimethylanilin nur die erstere Base angegriffen wird, die letztere dagegen unverändert bleibt. Ebenso spärlich wie aus der methylirten Base des Methylenblaus, entsteht aus dem Diamidodiphenylamin das Lauth'sche Violett (vgl. J. 1883. 555).

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 102.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 223.

Entsprechende Versuche von V. Meyer[1]) ergaben, dass leicht flüchtige Verbindungen, welche gleichzeitig Schwefel und Stickstoff enthalten, bei der Analyse nach dem Dumas'schen Verfahren sehr langsam und unter Vorlegung einer langen Schicht Bleichromat verbrannt werden müssen. Auch wird es sich empfehlen, bei solchen Verbindungen das erhaltene Stickgas auf einen etwaigen Gehalt an Kohlenoxyd zu prüfen.

Zur Untersuchung der Laubenheimer'schen Reaction[2]) verwandte E. Odernheimer[3]) einen Toluolauszug, welcher 15 Proc. Methylthiophen enthielt (J. 1883. 511). Zu 1 Grm. Phenanthrenchinon, welches in 160 Kubikcentim. Eisessig gelöst war, wurden nach dem Erkalten der Lösung 3,5 Grm. 15procentiges Methylthiophen gesetzt, und unter guter Abkühlung und tüchtigem Umschütteln 70 Kubikcentim. concentrirte Schwefelsäure langsam eingetröpfelt, wobei sich die Flüssigkeit immer dunkler färbt, bis sie zuletzt eine schön dunkelblaugrüne Färbung angenommen hat. Darauf wurde einige Zeit stehen gelassen und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung langsam unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen. Doch kann man den Niederschlag erst nach einigen Stunden, sobald er sich zusammengeballt hat, mit der Pumpe abfiltriren. Ist die Reaction in richtiger Weise verlaufen, so muss sich beim Eingiessen der dickflüssigen Masse in Wasser der Farbstoff sogleich in Form rein indigoblauer Flocken abscheiden, welche sich in Aether mit schön violettblauer Farbe, ohne Hinterlassung eines Rückstandes auflösen. Die Reaction verläuft höchst wahrscheinlich nach der Gleichung: $C_{14}H_8O_2 + C_5H_6S = C_{19}H_{12}OS + H_2O$. Der Farbstoff bildet ein tief dunkelblaues Pulver, welches beim Drücken Kupferglanz annimmt. Er löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. mit prächtig violettblauer Farbe, während er in Wasser unlöslich ist. Aehnlich gefärbte Condensationsprodukte entstehen auch bei der Einwirkung von Furfurol auf Thiophen und Thiotolen. Der mit letzterem erhaltene Farbstoff ist ultramarinblau und äusserst unbeständig. Aehnliche Eigenschaften zeigt das Einwirkungsprodukt von Thiophen auf Furfurol (vgl. S. 492).

2. Indigofarbstoffe. P. J. Meyer in Berlin (D. R. P. Nr. 25136) beschreibt die Darstellung substituirter Isatine und Ueberführung derselben in substituirten Indigo. Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Naphtylamin, ihre alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukte (Chlor-, Brom-, Jod-, Methyl-, Aethylderivate) oder die entsprechenden Diamine (Phenylendiamin, Toluylendiamin) werden der Einwirkung von Dichlor- (Dibrom-, Dijod-) Essigsäure oder deren Amiden ausgesetzt. Dies kann entweder durch anhaltendes Kochen ihrer Lösungen, oder besser durch direktes Zusammenschmelzen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1576.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1875 S. 224.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1338.

eines Gemisches über freiem Feuer geschehen, unter Umständen namentlich bei den flüssigen oder bei niedriger Temperatur schmelzenden Basen schon bei Wasserbadtemperatur. Die Mengenverhältnisse werden am besten so gewählt, dass auf 1 Mol. Säure 4 Mol. Base angewendet werden. Die direkten Einwirkungsprodukte sind substituirte Imesatine, welche beim Behandeln mit starken Säuren oder Basen, einzelne schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Imidogruppe leicht gegen Sauerstoff auswechseln und Isatin oder substituirtes Isatin liefern; die Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Dichloressigs.}}{C_2H_2Cl_2O_2} + \underset{\text{Anilin}}{4NH_2(C_6H_5)} = \underset{\text{Phenylimesatin}}{C_{14}H_{10}N_2O} + 2NH_2(C_6H_5)HCl + H_2O + 2H;$$

$$C_{14}H_{10}N_2O + H_2O = \underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_2} + (C_6H_5)NH_2.$$

$$\underset{\text{Dichloressigs.}}{C_2H_2Cl_2O_2} + \underset{\text{Toluidin}}{4NH_2(C_7H_7)} = \underset{\text{Substituirtes Imesatin}}{C_{16}H_{14}N_2O} + 2NH_2(C_7H_7)HCl + H_2O + 2H;$$

$$C_{16}H_{14}N_2O + H_2O = \underset{\text{Substituirtes Isatin}}{C_9H_7NO_2} + (C_7H_7)NH_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Operation wird in der Weise ausgeführt, dass 1 Th. Dichloressigsäure beispielsweise mit 3,3 Th. Paratoluidin in offenen Gefässen bei 100° so lange erhitzt wird, bis die zunächst klar und dünnflüssig gewordene Mischung zähflüssig geworden oder erstarrt ist. Das durch Auslaugen von salzsaurem Salze befreite Produkt, das Imesatin, wird darauf, am besten mit Salzsäure, bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gelindem Erwärmen behandelt, wodurch nach den obigen Gleichungen in Folge von Wasserzuführung Paratoluidin und substituirtes Isatin (Methylisatin) entsteht. Statt der Dichlor- (Dibrom-, Dijod-) Essigsäure oder deren Amiden können auch ihre Aldehyde oder Dichlor- (Dibrom-, Dijod-) Aceton in Anwendung gezogen werden. Das auf dem beschriebenen Wege erhaltene Isatin oder die substituirten Isatine können auf dem gewöhnlichen Wege durch Ueberführen in das Chlorid und Reduction desselben, z. B. mittels Zink- oder Jodwasserstoffes in Eisessig, in Indigo oder substituirten Indigo verwandelt werden.

Die Farbenfabrik vorm. F. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 27 979) haben gefunden, dass zur Herstellung von Isatinen ein direktes Zusammenschmelzen von Dichloressigsäure und entsprechenden Verbindungen mit aromatischen Aminen nur bei den weniger reactionsfähigen Aminen vortheilhaft ist, bei den reactionsfähigeren, wie Anilin, Toluidin, Phenylen- und Toluylendiamin u. a., verläuft die Reaction bei direktem Zusammenschmelzen selbst auf dem Wasserbade leicht so heftig, dass grossentheils harzige, für die weitere Verarbeitung auf Isatin oder substituirte Isatine nicht verwerthbare Produkte erhalten werden; in solchen Fällen empfiehlt es sich daher stets, die Reaction in Lösung vor sich gehen zu lassen; als Lösungsmittel können Alkohol, Benzol u. a., weniger vortheilhaft Wasser, angewendet werden. Wird das durch direktes Zusammenschmelzen oder durch Digestion der Lösungen gewonnene Einwirkungsprodukt sofort

weiter verarbeitet, so ist die Ausbeute an Isatin verhältnissmässig nur gering. Um dieselbe zu vergrössern, unterwirft man das Einwirkungsprodukt erst noch einem Oxydationsprocesse; dies kann schon durch Hindurchleiten von Luft durch das noch in Lösung befindliche oder wieder gelöste Einwirkungsprodukt oder durch längeres Stehenlassen an der Luft geschehen; aus der Lösung scheidet sich das fast reine Imesatin in Krystallen oder Krystallkrusten aus. Genauere Untersuchungen haben nämlich festgestellt, dass die direkten Einwirkungsprodukte nur in so weit wirklich Imesatine bezieh. substituirte Imesatine sind, als schon bei und nach der Reaction oder nachher bei der Reinigung von selbst und zufällig eine Oxydation eintritt, die jedoch mehr oder weniger unvollständig zu sein pflegt. Die Erzeugung der Imesatine, dieser nothwendigen Durchgangsprodukte zur Darstellung des Isatins bezieh. substituirten Isatins, geschieht daher bei absichtlicher und vollständiger Oxydation des Reactionsproduktes am vollkommensten. Statt der Abkömmlinge der dihalogenisirten Essigsäuren, der Amide und Aldehyde, lassen sich namentlich auch ihre Alkalisalze und ihre Aether als Ausgangsmaterial zur Vollziehung des beschriebenen Processes verwenden; derselbe erleidet nur in so fern eine Abänderung, als bei Anwendung der Salze, gleichwie der Amide, statt 4 nur 3 Mol. Amin zur Erzielung einer guten Ausbeute an Imesatinen bezieh. Isatinen erforderlich sind.

Zur spektralanalytischen Werthbestimmung verschiedener Indigosorten werden nach C. H. Wolff[1]) 0,5 Grm. der zu untersuchenden Probe mit 5 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure nach der von Mohr (vgl. Titrirmethode, 1862 S. 172) angegebenen Weise durch Schütteln mit Granaten und Digestion gelöst und die erhaltene Lösung zu 1 Liter verdünnt. Je nach der mehr oder minder starken Färbung der Lösung wird diese dann entsprechend verdünnt und die Lichtstärke derselben in 1 Centim. dicker Schicht gemessen. Der Extinctionscoefficient der übrig bleibenden Lichtstärke, als Mittel einer Anzahl rasch hinter einander ausgeführter Einzelbestimmungen, multiplicirt mit der Verdünnungszahl, gibt den Extinctionscoefficienten der ursprünglichen Lösung und, da die Extinctionscoefficienten verschieden concentrirter Lösungen desselben Körpers die Ausdrücke für den relativen Gehalt derselben sind, in einfacher Proportion den Procentgehalt an reinem Farbstoff (Indigotin) gegenüber der Normallösung von reinem Indigotin, deren Extinctionscoefficient = 100 gesetzt wird. Es wurden so folgende Ziffern erhalten:

Indigotin von Baeyer	100,00 Proc.
„ von Trommsdorff	91,58
„ sublimirt von Schuchardt .	83,41
„ sublimirt, selbst dargestellt . .	82,45
„ von Vierordt	81,95
„ krystallisirt von Schuchardt .	79,08

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 29.

Indigo	Java	72,42 Proc.
„	Bengal fein	63,97
„	Bengal mittel	60,47
„	Bengal ordinär	20,94 (?)
„	Guatemala	50,70
„	Madras	23,10
„	Manilla	9,41

Ch. T. Lee[1]) will zur Prüfung des Indigos etwa 0,25 Grm. desselben vorsichtig zur Verflüchtigung des Indigotins erhitzen, dessen Gehalt der Gewichtsverlust ergeben soll.

Nach E. Bonoff[2]) werden 8 Grm. des gepulverten Indigos mit 3 Grm. rauchender Schwefelsäure verrieben und 12 bis 16 Stunden unter Umschütteln hingestellt, dann in 960 Kubikcentim. Wasser gegossen und mit 18 Grm. Salzsäure gemischt. Man fügt nun Kaliumdichromatlösung hinzu bis zur Zerstörung des Indigoblaues und erhält so Vergleichswerthe.

Wenn man nach J. M. Morgan[3]) 2 Mol. des Natriumsalzes der Orthonitrozimmtsäure und 1 Mol. Natriumcarbonat in Wasser löst und durch die Lösung einen mit Brom gesättigten Luftstrom treibt, bis sich das Brom im Ueberschuss befindet, so bildet sich hauptsächlich *o*-Nitrophenylbrommilchsäure mit geringen Mengen sekundärer Produkte und ein wenig harzartiger Stoffe. Die fremden Stoffe können grösstentheils durch Aether entfernt werden, wonach beim Ansäuren nur ein aus *o*-Nitrophenylbrommilchsäure bestehender Niederschlag entsteht. Bei der Behandlung derselben mit Bromwasserstoffsäure entsteht Orthonitrophenylbrommilchsäure, $C_8H_8NO_5Br$ nebst Indigoblau u. dgl.

R. Gnehm[4]) macht Bemerkungen über Chlorindigo. Bekanntlich sind die Bestrebungen, den künstlichen Indigo im Grossen vortheilhaft darzustellen, bis jetzt nicht mit Erfolg gekrönt. Selbst die einfache Methode: Umwandlung des Orthonitrobenzaldehyd (S. 506) durch Einwirkung von Aceton u. s. w. in Gegenwart von Alkali in Indigo (J. 1882. 572) hat zu keinem gewinnbringenden Verfahren geführt. Eine Hauptschwierigkeit liegt in der Beschaffung von billigem Orthonitrobenzaldehyd. Wird Benzaldehyd mit Salpetersäure bez. Salpeterschwefelsäure behandelt, so entstehen verhältnissmässig geringe Mengen der Orthonitroverbindung, während als Hauptprodukt Metanitrobenzaldehyd gebildet wird. Um die Ausbeute zu verbessern ging nun Gnehm von Dichlorbenzaldehyd $C_7H_4Cl_2O$ aus, behandelte es mit 15 Th. Salpeterschwefelsäure und erhielt ein Nitroprodukt, welches mit Aceton und Natronlauge Chlorindigo lieferte. — Tetrachlorindigo ist in seinem Aeussern wie im Verhalten gegen Reagentien dem gewöhnlichen Indigoblau sehr ähnlich. Reducirende

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 6 S. 185.
2) Wochenschrift f. Spinnerei u. Web. 1884 S. 584.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 219.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 752 und 1487.

Substanzen liefern Tetrachlorindigweiss; die Herstellung und Anwendung einer Küpe ist jedoch mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, denn die Reduction erfolgt mit den gewöhnlichen Reductionsmitteln nicht so leicht und das gebildete Indigweiss scheint schwerer in alkalischen Flüssigkeiten löslich zu sein, wie das gewöhnliche. Immerhin ist es gelungen, die Schwierigkeiten so weit zu heben, dass befriedigende Küpenfärbungen ausgeführt werden können. — Ebenso erfolgt die Bildung von Carmin nicht so einfach, wie bei Anwendung von gewöhnlichem Indigo. Es ist erforderlich, mit ziemlich viel anhydridhaltiger Schwefelsäure und bei höherer Temperatur zu arbeiten, als dieses sonst der Fall ist. Auch färbt dieser Chlorindigocarmin nicht so lebhaft und nicht so ächt wie das Handelsprodukt. Der Sublimation unterworfen verhält sich diese Verbindung ganz ähnlich dem gewöhnlichen Indigoblau; sie verwandelt sich in violettrothe Dämpfe, welche sich zu blauen, kupferglänzenden Nadeln verdichten. Ganz entsprechend sind die Eigenschaften eines Gemenges von Di- und Tetrachlorindigblau, welches erhalten wurde, als an Stelle von Dichlorbenzaldehyd ein Gemenge desselben mit Metamonochlorbenzaldehyd zum Nitriren u. s. w. angewandt worden war.

P. Alexejew[1]) bespricht die Structur des Indigoblaus; — A. Lipp[2]) methylirte Indole.

Nach A. Bayer[3]) ist die Darstellung des Indigos aus dem Amidoacetophenon insofern von Interesse, weil dadurch zum ersten Mal der Uebergang von einer Amidoverbindung zum Farbstoff bewerkstelligt worden ist. Dieser Uebergang beruht auf der intermediären Bildung von Indoxyl, wodurch zugleich ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Annahme beigebracht wird, dass das Hydroxyl in dem Indoxyl an das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom gebunden ist (J. 1883. 562). Technische Bedeutung hat dieses Verfahren bis jetzt nicht. — Zur Darstellung des Orthoamidoacetylens wurden je 20 Grm. der fein gepulverten Nitroverbindung mit 60 Grm. Zinkstaub, 40 Kubikcentim. Ammoniak und 30 Kubikcentim. Wasser zusammengebracht und tüchtig umgeschüttelt, bis alle festen Theile verschwunden waren. Die dabei auftretende Erwärmung wird durch Abkühlen so geregelt, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Die Amidoverbindung wird darauf mit Dampf übergetrieben und aus dem Destillate mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Amidophenylacetylen zwar in reinem Zustande, es muss aber möglichst bald weiter verarbeitet werden, da es sich bei längerem Aufbewahren verändert. Zur Ueberführung in das Orthoamidoacetophenon wurden 50 Grm. des Amidoacetylens mittels eines Tropftrichters langsam in ein Gemenge von 200 Kubikcentim.

---

1) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1884 S. 147.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2507.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 963 und 975.

Wasser und 600 Kubikcentim. concentrirter reiner Schwefelsäure unter stetem Umrühren eingetragen, wobei zunächst die Ausscheidung von Krystallen des schwefelsauren Salzes der ursprünglichen Base stattfindet, welche aber bald wieder in Lösung gehen. Ist alles eingetragen, so lässt man die Flüssigkeit noch etwa eine halbe Stunde stehen, bis kein Acetylen mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist, was sich leicht an einer herausgenommenen Probe mittels ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erkennen lässt. Die Flüssigkeit wird auf Eis gegossen mit Soda neutralisirt und im Dampfstrom destillirt, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Aether behandelt. Die Ausbeute an Orthoamidoacetophenon beträgt etwa 50 bis 60 Proc. der berechneten Menge. Das so gewonnene Amidoacetophenon wird zur Darstellung von Indigo zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylirt. Behandelt man diesen Acetylabkömmling in geeigneter Weise mit Brom, so wird ein in der Seitenkette substituirtes Acetylamidoacetophenon gebildet, welches beim Kochen mit Kali Indigo liefert. Da bei der Bromirung das Brom aber auch in den Kern eintreten kann, so entsteht bei dieser Reaction zugleich Bromindigo. — Das Brom kann bei der Einwirkung auf Acetylamidoacetophenon entweder in den Kern oder in die Seitenkette eintreten, ersteres findet statt, wenn man in wässeriger oder Eisessiglösung arbeitet, letzteres, wenn man das Brom trocken oder bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure in Anwendung bringt. Selbstverständlich liefert nur das in der Seitenkette bromirte Produkt Indigo. — Kocht man das ω-Dibrom-*m*-Brom-*o*-Acetylamidoacetophenon mit verdünnter Natronlauge, so löst es sich darin mit bräunlich gelber Farbe auf. Nach dem Abkühlen scheidet sich beim Umschütteln mit Luft Bromindigo in feinen Nadeln ab, welcher sich durch seine Unlöslichkeit in Chloroform leicht vom Indigo unterscheiden lässt. Die niedriger gebromten Substitutionsprodukte derselben Verbindung liefern unter denselben Erscheinungen entweder Indigo oder ein Gemenge desselben mit Bromindigo. Dabei ist die Anwesenheit der Acetylgruppe ohne Bedeutung, indem die nicht acetylirte Verbindung sich ganz ebenso verhält. — Säuert man die durch Kochen des Tribromproduktes mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit nach der Abscheidung des Bromindigo an, so lässt sich derselben mittels Aether Bromisatin entziehen. Versetzt man die Flüssigkeit dagegen vor der Farbstoffbildung mit einer Säure, so fällt Bromindirubin nieder.

3. **Chinolin- und Pyridinfarbstoffe.** Nach A. Einhorn in München (D. R. P. Nr. 28900) entstehen bei der Reduction der Orthonitrophenylmilchsäure, ihren Homologen, Substitutionsprodukten und Alkylabkömmlingen durch Wasserabspaltung aus den intermediär gebildeten Orthoamidoderivaten Chinolinabkömmlinge; so entsteht z. B. aus der Orthonitrophenylmilchsäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak das Dioxydihydrochinolin nach folgender Gleichung: $C_9H_9NO_5 + 6H = 3H_2O + C_9H_9NO_2$. Reducirt man in analoger Weise das Orthonitrophenylalanin, seine Homologen und Substitutionsprodukte, so spaltet das Reductionsprodukt nicht allein

Wasser ab, sondern es wird ausserdem noch eine Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so entsteht aus dem Orthonitrophenylalanin z. B. Dioxydihydrochinolin. — 2 Th. Orthonitrophenylmilchsäure, in Wasser oder anderen indifferenten Lösungsmitteln aufgelöst, werden z. B. zu dem Reductionsmittel, welches aus 16 Th. Eisenvitriol und nicht zu viel überschüssigem Ammoniak besteht, zugegeben und für gehöriges Mischen Sorge getragen. Die Reduction findet schon in der Kälte statt, kann aber durch gelindes Erwärmen unterstützt werden; nach Beendigung derselben entfernt man das Eisenoxydhydrat und dunstet die bleibende Flüssigkeit bei nicht zu hoher Temperatur ein. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich das Dioxydihydrochinolin aus, welches nach dem Behandeln mit Thierkohle durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wird. Das Dioxydihydrochinolin krystallisirt in schönen Prismen und enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche es jedoch beim Trocknen verliert. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Dioxydihydrochinolins liegt bei 149 bis 150°, es schmeckt salzig und bitter. Beim Behandeln mit Säuren und Alkalien, beim Kochen seiner wässerigen Lösung, sowie beim Schmelzen geht es in Carbostyril über.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D. R. P. Nr. 28 324) will das Skraup'sche Verfahren zur Herstellung der Oxychinoline (J. 1881. 413) auch zur Darstellung ihrer Aether, z. B. des Parachinanisols, d. h. Methyläther des Paraoxychinolins verwenden. 1 Kilogr. Paraamidoanisol, 0,8 Kilogr. Paranitroanisol, 5 Kilogr. Glycerin von 1,25 spec. Gew. und 2,8 Kilogr. Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. werden gemischt und in einem mit Rückflusskühler versehenen Destillationsgefässe längere Zeit auf 140 bis 150° erwärmt; bei weiterem Steigen der Temperatur auf 155° vollzieht sich die Reaction, welche durch Aufhörenlassen der Wärmezufuhr unter Umständen gemässigt werden muss; nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaction beendet. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und treibt durch Kochen die unverbrauchte Nitroverbindung ab, übersättigt sodann den sauren Destillationsrückstand mit Aetznatron in geringem Ueberschuss und erhält daraus das gebildete Chinanisol durch Destillation im Wasserdampfstrom. Das Destillat enthält die neue Base in wässeriger Lösung, woraus dieselbe nach dem Absättigen mit Salzsäure durch Eindampfen als salzsaures Salz erhalten wird. Zur vollständigen Reinigung des Chinanisols fällt man dasselbe durch Versetzen seiner verdünnten salzsauren Lösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat als schwerlösliches chromsaures Salz; in Spuren beigemengte andere Basen, z. B. Anisidin, werden dabei oxydirt. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man die aus dem Chromat mit Alkali in Freiheit gesetzte Base in völlig reinem Zustande. — In diesem Verfahren lässt sich das Paranitroanisol durch die äquivalente Menge von Nitrobenzol oder einer anderen Nitroverbindung, z. B. Paranitrophenol, ersetzen, da bekanntlich die Wirkung der Nitroverbindungen bei der Synthese der Chinolinverbindungen vorzüglich in der Oxydation des durch die

Wechselwirkung des Amidokörpers mit Glycerin und Schwefelsäure frei werdenden Wasserstoffes besteht. — Das Parachinanisol ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ölige Flüssigkeit von schwachem Chinolingeruch. Dasselbe ist schwerer als Wasser und löst sich in demselben. Die wässerigen Lösungen seiner Salze zeigen eine blaue Fluorescenz, ähnlich den Lösungen der Chininsalze. Mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt werden sie grün gefärbt, dann grün gefällt, ähnlich wie unter denselben Umständen Chininsalze. — Das salzsaure Parachinanisol ist sehr leicht in Wasser löslich, ebenso das Sulfat; schwer löslich ist das saure Oxalat. Das Pikrat ist eine in Wasser beinahe unlösliche Verbindung, welche als hellgelber Niederschlag beim Vermischen verdünnter Lösungen von Pikrinsäure und der Base erhalten wird. Beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Chinanisol und Chlorzink erhält man die Chlorzinkdoppelverbindung dieser Base in feinen Nadeln, welche namentlich in stark salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Das Parachinanisol dient für sanitäre Zwecke und zur Herstellung von Farben.

Nach Angabe der Farbwerke (vorm. Meister, Lucius u. Brüning) in Höchst (D. R. P. Nr. 27 785) wird das von Jacobsen (J. 1883. 563) aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin erhaltene Chinophtalon auch dadurch löslich gemacht, dass man es mit Ammoniak oder fetten Aminen in geeigneter Weise behandelt. Man erhält alsdann Stoffe mit schwach basischen Eigenschaften, deren Salze sich in Wasser lösen und in der Färberei und zum Druck verwendbar sind. Sie unterscheiden sich von Chinophtalon in folgenden wesentlichen Punkten. Das Chinophtalon besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{11}NO_2$. Das Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Chinophtalon, Chinophtalin genannt, hingegen $C_{18}H_{12}N_2O$. Chinophtalon gibt mit verdünnten Mineralsäuren keine Salze; Chinophtalin verbindet sich damit zu hochgelben, in Wasser löslichen Salzen, deren Lösungen grün fluoresciren. Chinophtalon gibt mit ätzenden Alkalien in alkoholischer Lösung orangefarbene Verbindungen; Chinophtalin bleibt unverändert. Chinophtalon wird mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak 40 Stunden lang auf 200° erhitzt. Von dem Produkte wird Alkohol und Ammoniak abdestillirt und der Rückstand in der Wärme mit verdünnten Mineralsäuren behandelt. Es lösen sich Salze des Chinophtalins, während unverändertes Chinophtalon zurückbleibt. Die Salze des Chinophtalins werden durch Krystallisation gereinigt. — Statt Ammoniak in alkoholischer Lösung kann eine Aminbase oder Ammoniak mit einem wasserentziehenden Mittel in Verbindung angewendet werden. — Wie das Chinophtalon verhalten sich auch die aus den Homologen des Chinaldins, wie z. B. Toluchinaldin $C_6H_3.CH_3.NC_3H_2(CH_3)$, durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid etc. entstehenden Farbstoffe.

Die Farbwerke in Höchst (D. R. P. Nr. 26 430) wollen ferner zur Darstellung von Oxychinolinen Sulfosäuren primärer aromatischer Amine mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von aromatischen Nitroverbindungen nach Art der Skraup'schen Chinolinsynthese

behandeln (vgl. J. 1881. 413). Zur Darstellung von Oxychinolin werden z. B. 100 Th. Sulfanilsäure, 120 Th. Glycerin, 150 Th. Schwefelsäure und 40 bis 50 Th. Nitrobenzol zusammen erhitzt. Nach beendeter Reaction wird die Masse zur Entfernung der Schwefelsäure mit Kalk oder Baryt versetzt und dann auf das Natronsalz der gebildeten Chinolinsulfosäure verarbeitet. Dieses wird in trockenem Zustande mit 2 bis 3 Th. kaustischem Natron geschmolzen. Nach Beendigung der Schmelze wird diese in Wasser gelöst, mit Säure neutralisirt und das abgeschiedene Oxychinolin durch Destillation oder Krystallisation gereinigt. Die aus Sulfanilsäure zunächst erhaltene Chinolinsulfosäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet farblose Nadeln; das daraus entstehende Oxychinolin schmilzt bei 192° und ist identisch mit dem von Skraup aus Paraamidophenol erhaltenen Paraoxychinolin. — Zur Herstellung von Oxynaphtochinolin werden 100 Th. α-Naphtylaminsulfosäure, 200 Th. Glycerin, 200 Th. Schwefelsäure und 50 Th. Nitrobenzol 4 bis 6 Stunden lang im Oelbade auf 140 bis 160° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt und von der ungelöst gebliebenen α-Naphtochinolinsulfosäure abfiltrirt. Diese wird durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kalium von unveränderter α-Naphtylaminsulfosäure befreit und durch mehrmaliges Lösen in Soda und Ausfällen mit Säuren gereinigt. Sie ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln. Mit Natronhydrat verschmolzen, liefert sie ein bei 270 bis 275° schmelzendes Oxynaphtochinolin. — In derselben Weise können statt Sulfanilsäure und Naphtylaminsulfosäure als Ausgangsprodukt für Oxychinoline verwendet werden: o-Toluidin-m-Sulfosäure, p-Toluidin-o-Sulfosäure. Man erhält so Orthotoluchinolinparasulfosäure bezieh. Paratoluchinolinmetasulfosäure und aus diesen durch Schmelzen mit Alkali Paraoxyorthotoluchinolin und Metaoxyparatoluchinolin. Als Oxydationsmittel können in diesem Verfahren der Darstellung von sulfonirten Chinolinen ausser Nitrobenzol auch Nitrotoluole, Nitroxylole u. s. w. sowie die Nitrobenzolsulfosäuren zur Anwendung kommen. Die Schwefelsäure kann selbstverständlich durch andere Wasser entziehende Substanzen ersetzt werden.

Wie durch Alkylirung der Tetrahydroverbindungen der Oxychinoline Oxyhydroalkylchinoline erhalten werden, so können nach Farbwerke (D. R. P. Nr. 29 123) homologe Basen durch Alkylirung der Oxyhydromethylchinoline oder durch Reduction der Halogenalkylate der Oxymethylchinoline gewonnen werden. Die Oxymethylchinoline können in verschiedener Weise hergestellt werden, entweder durch Verschmelzen der Sulfosäuren genannter Methylchinoline mit Natronhydrat, wie für Oxychinaldin angegeben ist (J. 1883. 528), oder durch Diazotiren der Amidomethylchinoline und Zersetzen der Diazoverbindungen mit Wasser in der Hitze.

$$C_{10}H_8NH_2N.HCl + NO_2H = C_{10}H_8N_2N.Cl + 2H_2O.$$
$$C_{10}H_8N_2N.Cl + H_2O = N_2 + C_{10}H_8(OH)N.HCl.$$

Diese Oxymethylchinoline werden durch Behandlung mit 1 Mol. Jodmethyl oder Bromäthyl und 1 Mol. Natronhydrat in die Methyl- bezieh. Äthyläther übergeführt. Diese, sowie die Oxymethylchinoline selbst geben bei der Reduction Hydroverbindungen, welche entweder durch Behandlung mit Halogenalkylen oder durch Erhitzen ihrer halogenwasserstoffsauren Salze mit Alkoholen alkylirt werden. Man erhält so die bislang unbekannten Alkylderivate der Oxyhydromethylchinoline und ihrer Methyl- bez. Aethyläther. Diese können auch durch direkte Reduction der Halogenalkylate der Oxymethylchinoline bezw. ihrer Aether erhalten werden, z. B.:

$$C_{10}H_8(OH)N + JCH_3 = C_{10}H_8(OH)N.CH_3J.$$
$$C_{10}H_8(OH)N.CH_3J + 4H = C_{10}H_{11}(OH)N.CH_3.JH.$$

Paratoluchinolin gibt eine in Wasser schwer lösliche Sulfosäure. Beim Schmelzen mit Natronhydrat liefert dieselbe einen bei 95 bis 96° schmelzenden Oxydabkömmling, welcher mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Mit Reductionsmitteln behandelt, liefert er ein bei 167 bis 168° schmelzendes Oxyhydromethylchinolin, welches mit Bromäthyl oder durch Erhitzen seines salzsauren Salzes mit Aethylalkohol in ein Oxyhydroäthylmethylchinolin verwandelt wird. Dasselbe schmilzt bei 87,5° und krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. Das salzsaure Salz ist in concentrirter Salzsäure schwer löslich. — Dieselbe Verbindung wird erhalten bei der Reduction des Oxyparatoluchinolinbromäthyls mit Zinn und Salzsäure. — Das Oxyhydromethylparatoluchinolin wird in analoger Weise erhalten unter Anwendung von Jodmethyl statt Bromäthyl. Es besitzt entsprechende Eigenschaften wie die beschriebene homologe Verbindung. Beim Verschmelzen der durch Behandlung des Orthotoluchinolins mit rauchender Schwefelsäure bei 90° entstehenden Orthotoluchinolinsulfosäure mit Natronhydrat entsteht ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oxytoluchinolin. Dasselbe kann auch auf folgendem Wege aus Orthotoluchinolin erhalten werden: Orthotoluchinolin gibt mit Salpeterschwefelsäure einen bei etwa 86° schmelzenden Nitroabkömmling; dieser liefert eine bei 78° schmelzende Amidoverbindung. Letztere wird durch Behandlung mit Nitrit in saurer Lösung und darauf folgendes Kochen in ein bei 238° schmelzendes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oxyorthotoluchinolin verwandelt. Aus diesem wird nach den oben für den entsprechenden Paratoluchinolinabkömmling beschriebenen Methoden Oxyhydromethyl- oder -äthylorthotoluchinolin dargestellt. Dieselben geben mit oxydirenden Mitteln, wie Eisenchlorid oder chromsaures Kali, violettrothe bis braune Färbungen; ihre chromsauren Salze sind in concentrirter Salzsäure schwer löslich. Das Oxyhydroorthotoluchinolin schmilzt bei 157°.

Lässt man nach Angabe der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (D. R. P. Nr. 28 217) 3 Mol. Aldehyd auf eine wässerige oder alkoholische Lösung von 2 Mol. salzsaurem Anilin bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht nicht das Salz des flüssigen Chinaldins, $C_{10}H_9N$, sondern das Salz einer neuen festen

Base $C_{18}H_{20}N_2$ (vgl. J. 1883. 528). Man löst 8 Kilogrm. salzsaures Anilin in 16 Liter Wasser auf, kühlt diese Lösung mit Eis ab und lässt dieselbe dann in eine gleichfalls stark abgekühlte und verdünnte Lösung von 5 Kilogrm. Aldehyd einlaufen. Das Gemenge färbt sich unter Temperaturerhöhung, welche man durch Abkühlung mit Eis herabdrücken muss, anfangs gelb, dann bräunlich und verdickt sich allmählich. Die Reaction ist nach 3 bis 4 Tagen beendigt. Durch Abdampfen der Lösung wird das salzsaure Salz der neuen Base als eine braunrothe, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Versetzt man eine Lösung dieses Salzes mit Alkali, so scheidet sich die Base in weissen Flocken ab und bildet in trockenem Zustande ein weisses, amorphes Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol ist, von Benzol oder Amylalkohol aber in der Hitze leicht aufgenommen wird. Wird das salzsaure Salz dieser Base für sich oder in Gegenwart von Metallchloriden, z. B. Eisenchlorid, zum Schmelzen erhitzt, so entsteht salzsaures Chinaldin. Glatter lässt sich die Umwandlung der Base in Chinaldin durch Schmelzen des salzsauren Salzes mit Chlorzink bewerkstelligen und entsteht in diesem Falle das Chlorzink-Doppelsalz des Chinaldins. — Zur Darstellung der neuen Base können an Stelle von gewöhnlichem Aldehyd auch die entsprechenden Mengen von Paraldehyd, Aldol oder Acetal, an Stelle des Anilinchlorhydrates auch andere Anilinsalze genommen werden. Lässt man Aldehyd o. dergl. auf die Salze anderer primärer aromatischer Basen, z. B. auf Orthotoluidin oder Naphtylamin einwirken, so entstehen Verbindungen, welche sich der Base $C_{18}H_{20}N_2$ vollständig analog verhalten und dem entsprechend auch in Chinaldine übergeführt werden können.

Nach W. Majert in Heidelberg (D. R. P. Nr. 28323) wirkt Chloracetyl, $CH_3.COCl$ auf Aethenyldiphenylamidin, $CH_3.C(NH.C_6H_5)(N.C_6H_5)$ ein, unter Bildung eines Acetoproduktes; erhitzt man dieses längere Zeit mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Chlorzink, auf hohe Temperatur, so bildet sich unter Wasseraustritt und Umlagerung ein gelber basischer Farbstoff, dessen Eigenschaften denselben als einen Abkömmling des Chinoldins charakterisiren. Derselbe Farbstoff entsteht, wenn man Aethenyldiphenylamidin und Essigsäure oder Essigsäureanhydrit mit Chlorzink erhitzt. Ersetzt man das Aethenylphenyltolylamidin durch Aethenylphenyltolylamidin oder Aethenylditolylamidin u. s. w., so erhält man analoge gelbe Farbstoffe. — Zu 20 Th. Aethenyldiphenylamidin lässt man z. B. unter guter Kühlung 7,5 Th. Chloracetyl fliessen. Es bildet sich unter starker Erwärmung das salzsaure Salz des Aethenylacetyldiphenylamidins, $CH_3C(NC_6H_5.CO.CH_3)NC_6H_5.HCl)$. Alsdann gibt man 40 Th. Chlorzink hinzu und erhitzt während 8 Stunden auf 260 bis 270°. Die Masse verflüssigt sich und färbt sich tief dunkelbraun, in dünnen Schichten scheint sie jedoch rein gelb durch. Man kocht die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser, in welchem sie sich fast ohne Rückstand löst, lässt erkalten und filtrirt. Das Filtat sättigt man mit Kochsalz, wodurch eine geringe Menge eines harzigen Stoffes

gefällt wird, während die Lösung fast farblos ist. Der Farbstoff befindet sich als farbloses zweifachsaures Salz in Lösung. Man versetzt die Lösung, nachdem sie vom Harz abfiltrirt ist, mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht, und fällt nun aus der tief gelb gefärbten Flüssigkeit den Farbstoff vollends mit essigsaurem Natron. Er fällt in hellgelben Flocken aus, welche das einfachsaure Salz des Flavanilins sind, welche sehr bald krystallinisch und tief gelb durchscheinend werden. Man reinigt den Farbstoff durch Lösen und Wiederfällen. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide direkt rein gelb mit grünlichem Schimmer und lässt sich in einer Flotte mit Fuchsin, Methylviolett, Bittermandelölgrün u. s. w. zusammen ausfärben. — Wendet man statt des Chloracetyls auf 20 Th. Aethenyldiphenylamidin 6 Th. Essigsäurehydrat oder 5 Th. Essigsäureanhydrid an, so verfährt man im Uebrigen genau nach vorstehendem Verfahren; ebenso wenn man das Aethenyldiphenylamidin durch Aethenylphenyltolylamidin, Aethenylphenylxylylamidin, Aethenylditolylamidin, Aethenyldixylylamidin u. s. w. ersetzt.

Nach L. Knorr in Erlangen (D. R. P. Nr. 26 428) entstehen Chinolinabkömmlinge, deren Pyridinkern hydroxylirt ist, aus Acetessigäther und seinen alkylirten und halogenisirten Substitutionsprodukten einerseits und aromatischen Monaminen, wie Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Naphtylamin, Amidoanthracen, Amidobenzoësäure, oder deren alkylirten oder halogenisirten Substitutionsprodukten, Chlor-, Brom-, Jod-, Methyl-, Aethyl-, sowie ihren Abkömmlingen, andererseits beim mehrstündigen Erhitzen äquivalenter Mengen auf 120° (am besten bei Luftabschluss) und Einwirkung von Condensationsmitteln, z. B. von concentrirter Schwefelsäure, auf die Reactionsprodukte unter Abgabe von Wasser und Alkohol nach folgender Gleichung: $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5 + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_2H_5OH + C_6H_4.N.C_4H_5O$. Die so erhaltenen substituirten Oxychinoline sind fest, in Wasser schwer löslich und besitzen sowohl saure, als schwach basische Eigenschaften; sie sollen zur Darstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln dienen. Anilin und Acetessigester werden z. B. im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte, am besten bei Luftabschluss, auf ungefähr 120° erhitzt. Das Einwirkungsprodukt wird entweder, längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, sich selbst überlassen, oder kurze Zeit mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit Alkali genau neutralisirt; das dabei in Flocken ausfallende Oxymethylchinolin schmilzt bei 221°.

L. Knorr[1]) macht weitere Mittheilungen über die Synthese von Chinolinabkömmlingen. Zur Gewinnung der Phenyl-β-Imidobuttersäure z. B. erhitzt man am besten ein Gemisch gleicher Moleküle von Anilin und Acetessigester 4 bis 5 Stunden im Rohre auf

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 540.

etwa 150 bis 160°. Die Reactionsmasse wird auf dem Wasserbade vom gebildeten Alkohol befreit, worauf sie leicht in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden kann. Durch Waschen mit Benzol-Ligroine trennt man die Krystalle der anhängenden Mutterlauge und erhält sie durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroine in reinem Zustande. Bei mehrstündiger Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure in der Kälte wird sie glatt in γ-Oxychinaldin verwandelt. Diese Condensation erfolgt auch bei mehrstündigem Erhitzen in 30procentiger Salzsäure im Rohre auf 120°. Die klare Lösung der Substanz in concentrirtem Alkali trübt sich beim Erhitzen ölig. Das gebildete Oel ist in Aether leicht löslich, riecht ähnlich dem Aniline, gibt aber die Chlorkalkreaction nicht. — Ganz in derselben Weise wie Anilin condensiren sich seine Homologen mit Acetessigester. Gleiche Moleküle Orthotoluidin und Acetessigester wurden z. B. im Rohre auf 150° erhitzt. Aus der Reactionsmasse krystallisirt nach dem Wegdunsten des Alkoholes die Orthotolyl-β-Imidobuttersäure in schönen flachen Nadeln. Dieselbe wurde nicht isolirt, sondern gleich durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure in Orthotolu-γ-Oxychinaldin verwandelt; dieses zeigt dieselben Eigenschaften wie das γ-Oxychinaldin. — Acetessigester und β-Naphtylamin geben bei 150 bis 180° das Naphtalid der β-Naphtyl-β-Imidobuttersäure und dieses gibt beim Behandeln mit Salzsäure β-Naphtyl-β-Imidobuttersäure. Diese entsteht auch bei der Condensation von β-Naphtylamin und Acetessigester neben ihrem Naphtalide und wird aus der Mutterlauge desselben durch Eindampfen und Krystallisation gewonnen. — Löst man die Säure in concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, so tritt plötzlich Ausscheidung feiner Nadeln ein. Dieselben stellen ein Hydrochlorat dar, welches durch Waschen mit Wasser zerlegt wird. Die rückständige Base erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol in flachen, glitzernden Nadeln vom Schmelzpunkte 286° deren Analyse zu β-Naphto-γ-Oxychinaldin führt. Dieses kann auch direkt aus dem Naphtalide vom Schmelzpunkte 200° durch Kochen mit starker Salzsäure unter Naphtylamin-Abspaltung gewonnen werden. Wird es mit der 20fachen Menge Zinkstaub erhitzt, so entsteht ein öliges Destillat, welches nach einiger Zeit in Nadeln erstarrt. Dieselben wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Zusatz von chromsaurem Kalium ein braunes, schmieriges Chromat gefällt, welches aus Wasser in Drusen krystallisirt. Aus dem Chromate wurde die Base durch Ammoniak frei gemacht, ausgeäthert und so als strahlige Krystallmasse vom Schmelzpunkte 88° erhalten; sie zeigte alle Eigenschaften eines Naphtochinaldins. Die Lösungen in Säuren fluoresciren concentrirt grün, verdünnt stark blau.

Bei der Darstellung gelber Farbstoffe aus Pyridin- und Chinolinbasen kann nach E. Jacobsen in Berlin (D. R. P. Nr. 25 144) Phtalsäureanhydrid durch gechlorte Phtalsäuren ersetzt werden (vgl. J. 1883. 563). Der aus dem bei 235 bis 240° siedenden

Antheile der Steinkohlentheerbasen durch Behandlung mit Phtalsäure erhaltene gelbe Farbstoff ist in Eigenschaften und Zusammensetzung identisch mit dem aus Chinaldin und Phtalsäure entstehenden Farbstoffe. Man erhält denselben Farbstoff auch aus dem durch Reduction von Orthonitrobenzylidenaceton darstellbaren Methylchinolin, welches demnach Chinaldin ist. Die zwischen 240 und 310° siedenden Steinkohlentheerbasen, welche ebenfalls mit Phtalsäureanhydrid u. s. w. gelbe Farbstoffe liefern, scheinen dem Chinaldine homologe Verbindungen zu enthalten. — Gelbe Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man Cumidin durch Behandlung mit Aldehyd und Salzsäure nach dem Verfahren von Döbner und Miller (vgl. J. 1883. 530) in Cumochinaldin oder Trimethylchinaldin verwandelt und letzteres mit Phtalsäureanhydrid, Phtalimid, Nitrophtalsäure oder gechlorten Phtalsäuren erhitzt. — Reines Chinolin, sowohl das aus Theer, wie das synthetisch dargestellte, liefert mit Phtalsäure keinen gelben Farbstoff; dagegen erhält man gelbe Farben, wenn man das Chinolin auf bekannte Weise methylirt, äthylirt, amylirt u. s. f. und die dabei entstandenen Produkte mit Phtalsäureanhydrid oder substituirten Phtalsäuren behandelt. Ganz entsprechend dem Chinoline verhalten sich in letzterer Beziehung seine im Benzolkerne substituirten Homologen, welche durch Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Toluidin und Xylidin entstehen.

Nach L. Knorr[1]) entsteht Methyloxychinizin durch Condensation gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Acetessigester unter Austritt von Wasser und Alkohol nach der Gleichung: $C_6H_5N_2H_3 + C_6H_{10}O_3 = H_2O + C_2H_5OH + C_{10}H_{10}N_2O$. Wird es mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 170°, oder besser zum Sieden erhitzt, so treten 2 Moleküle unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen zum Dimethyloxychinizin zusammen. Dieses geht unter Verlust zweier Wasserstoffatome in einen blauen Farbstoff über, welcher sich durch Reduction wieder in Dimethyloxychinizin überführen lässt. Bei dieser Reaction treten die beiden Stickstoffe der Imidogruppe in Azoverbindung, denn die am Stickstoff alkylirten Dichinizine zeigen die Farbstoffbildung nicht. Die bei der Methylirung des Methyloxychinizins gebildete Base $C_{11}H_{12}N_2O$ wird aus Toluol oder Aether in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113° erhalten. — Das Dimethyloxychinizin oder Antipyrin hat eine kräftige antipyretische Wirkung. Besondere Vorzüge des Antipyrins vor anderen Fiebermitteln sind neben seiner leichten Löslichkeit, welche auch die subcutane Injection erlaubt, das Ausbleiben übler Nebenwirkungen, selbst bei Dosen bis zu 10 Grm. Gegen Malaria wirkt Antipyrin nicht. Besondere Beachtung verdient die physiologische Untersuchung der aus dem Dimethyloxychinizin gewonnenen Antipyrine, da dieselben 2 im Pyridinkern verkittete Chinolinmoleküle enthalten, wie sie nach den neueren

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2032.

theoretischen Anschauungen ähnlich im Chinin vorausgesetzt werden. In wässeriger Lösung wird Antipyrin durch Eisenchlorid, wie die meisten Chinizinabkömmlinge tief roth gefärbt, durch Salpetrigsäure entsteht in verdünnter Lösung eine blaugrüne Färbung, in concentrirter Lösung die Ausscheidung grüner Krystalle. Diese Reaction beruht auf der Bildung einer Isonitrosoverbindung. Die Eisenchlorid-Reaction ist wahrnehmbar bis zu einer Verdünnung von 1 : 100 000; die Reaction mit Salpetrigsäure bis zu einer Verdünnung von 1 : 10 000. Antipyrin zeigt alle Reactionen des Methyloxychinizins, welche die Methylengruppe verändern; es condensirt mit Aldehyden und liefert mit Salpetrigsäure eine Isonitrosoverbindung. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Antipyrin in ein schön krystallisirendes Nitroantipyrin. Zu einer sauren Antipyrinlösung wurde die berechnete Menge Nitritlösung gegeben. Sofort nahm die Lösung eine tief smaragdgrüne Farbe an und nach kurzer Zeit schied sich das Isonitrosoantipyrin, $C_{11}H_{11}N_3O_2$ in grünen Krystallen ab, welche in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind. — Methyloxychinizin löst sich in Phenylhydrazin leicht auf. Wird die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so scheiden sich in der Hitze rautenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}N_4O_2$ aus, welche in fast allen Lösungsmitteln, ausser in Alkali unlöslich sind. Dieses Dimethyloxychinizin besitzt die meisten Eigenschaften des Methyloxychinizins, ist Säure und Base, seine Salze mit Säuren werden jedoch mit Wasser zersetzt. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure gefällt. Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol können 2 Methyle eingeführt werden. Das so gewonnene Diantipyrin, $C_{22}H_{22}N_4O_2$, hat den Schmelzpunkt 250°. — Unter dem Einflusse der Salpetrigsäure oder Salpetersäure entsteht aus dem Dimethyloxychinizin das Dichinizinblau, $C_{20}H_{16}N_4O_2$, welches also aus dem Dimethyloxychinizin nach folgender Gleichung entstanden ist: $C_{20}H_{18}N_4O_2 + O = H_2O + C_{20}H_{16}N_4N_2$. Die alkalische Lösung des Dimethyloxychinizins wird mit überschüssiger Nitritlösung versetzt und dann in verdünnte Schwefelsäure gegossen; es scheidet sich sofort das Dichinizinblau in blauen Flocken aus. Dieselben werden mit Wasser gewaschen und zweckmässig zur Trennung von etwas unverändertem Dimethyloxychinizin in Chloroform aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt das Dichinizinblau in feinen Nädelchen zurück. Der Farbstoff ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, verdünntem Alkali, schwer löslich in Alkohol und Aether. In Chloroform und concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht mit prachtvoll indigblauer Farbe. Die Lösungen zeigen ein ähnliches Spectrum, wie Indigolösungen. Von starkem Alkali und starker Säure wird das Dichinizinblau beim Kochen unter Veränderung aufgenommen, durch Chlor und heisse Salpetersäure entfärbt. Durch reducirende Mittel, wie Zink und Essigsäure oder Natriumamalgam, wird es zu dem farblosen Dimethyloxychinizin reducirt, welches durch Oxydation die Farbe regenerirt. Das Dichinizinblau besitzt keine Affinität zur Faser.

Wird nach O. Fischer und E. Renouf[1]) Kairin A (von den Farbwerken in Höchst vgl. J. 1883. 526) in wässeriger Lösung mit Soda versetzt, die ausgeschiedene Masse aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man die Basis desselben, das Orthooxyhydroäthylchinolin in bei 76° schmelzenden Krystallen. Die Kairinbasis besitzt eine bemerkenswerthe Oxydirbarkeit in alkalischer Lösung. Eine Probe, in Natron- oder Kalilauge gelöst, wird beim Schütteln durch den Sauerstoff der Luft sehr rasch zersetzt, indem sich schon nach einigen Minuten schwarze, humusartige Flocken abscheiden. Charakteristisch sind ferner folgende Reactionen: Eine alkoholische Lösung wird durch eine Spur Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt, durch Eisenvitriol werden dunkle, schwarzgrüne Flocken abgeschieden. Gegen Eisensalze ist die Kairinbasis überhaupt sehr empfindlich, vollkommen weisse Krystalle derselben werden z. B. durch den Eisengehalt des gewöhnlichen Filtrirpapiers schwach violett und bei längerem Liegen darin bräunlich gefärbt. Ferrocyankalium erzeugt in sauren Lösungen einen voluminösen Niederschlag. Mit Natriumnitrit bildet sich in saurer Lösung ein intensiv gelber Farbstoff. — Das salzsaure Orthooxyhydroäthylchinolin oder Kairin ist leicht löslich in Wasser. Eine verdünnte wässrige Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine rasch wieder verschwindende violette Reaction, mehr Eisenchlorid erzeugt eine tiefbraune Färbung, in concentrirter Lösung einen dunkel braunschwarzen Niederschlag. Platinchlorid oxydirt die Verbindung beim Kochen unter Rothfärbung. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Kairins gegen Kaliumdichromat. Eine verdünnte neutrale Lösung desselben in Wasser gibt nämlich mit Kaliumdichromatlösung zuerst eine dunkle Färbung, nach wenigen Sekunden scheidet sich alsdann ein schwer löslicher, tief dunkel violetter Farbstoff ab, welcher sich in Alkohol mit mauveïnähnlicher Farbe löst. Ferricyankalium erzeugt in wässeriger Kairinlösung beim Kochen eine dunkel gelbgrüne Färbung.

Zur Herstellung des Azofarbstoffes des Orthooxychinolins werden 1 Mol. desselben und 1 Mol. Natriumhydrat in Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Sulfanilsäure und 2 Mol. Salzsäure vermischt. In die mit Eis gekühlte Lösung wird hierauf eine 20procentige Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Man rührt etwa eine halbe Stunde, lässt darauf 12 Stunden stehen und colirt. Der hierbei gebildete Azofarbstoff ist lebhaft orangefarben, bildet prächtig krystallisirende Alkalisalze, namentlich ist das Kalisalz sehr hübsch. Die aus verdünntem Alkohol in Form kleiner Nädelchen erhaltene Verbindung gab nach dem Trocknen bei 100° Zahlen für die Formel $C_{15}H_{11}N_3SO_4$. — So wie das Orthooxychinolin sind auch seine Isomeren im Stande, mit Diazosalzen Farbstoffe zu bilden. Sehr schön ist der Azofarbstoff aus Diazosulfanilsäure und Paraoxychinolin, welcher leicht in prächtigen

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 755 und 1642.

orangegelben Prismen erhalten wird. Der entsprechende Azofarbstoff des Metaoxychinolins ist ebenfalls orangefarben.

Nach E. Nölting und A. Collin[1]) gibt die durch Oxydation des Chinolins mit Permanganat entstehende Pyridindicarbonsäure mit Resorcin bei 200° eine dem Fluoresceïn ähnliche Verbindung, welche bromirt einen eosinartigen rothen Farbstoff liefert. 1 Th. Rosanilin, mit 5 Th. Metatoluidin und 0,5 Th. Benzoësäure erhitzt, liefert einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen blauen Farbstoff. α-Naphtylamin und Rosanilin bilden Violett; mit β-Naphtylamin dagegen erhält man unter gleichen Umständen ein Blau. Ueberhaupt verhalten sich bei noch manch anderen Reactionen die beiden Naphtylamine ganz verschieden. Beim Blauprocesse im Grossen wendet man bekanntlich als Lösungsmittel einen bedeutenden Ueberschuss Anilin an, welches zum grossen Theile regenerirt wird. Bei Versuchen, das Anilin durch ein billigeres Mittel zu ersetzen, gab Phenol kein Resultat; 1 Mol. Rosanilin mit 3 Mol. Anilin und Benzoësäure, in Phenollösung erhitzt, ergab nur ein Violett; jedoch erhält man leicht ein Blau, wenn man statt des Phenoles Naphtalin anwendet. Ist die Reaction beendet, so giesst man in verdünnte Salzsäure, treibt das Naphtalin mit Wasserdampf ab und erhält einen Rückstand von noch unreinem salzsaurem Triphenylrosanilin. In einer Farbenfabrik ausgeführte Versuche ergaben jedoch, dass das Verfahren im Grossen keine Vortheile bietet.

Nach Oechsner de Coninck[2]) bilden sich bei der Destillation der Jodäthylate oder Jodmethylate der Pyridinbasen mit Kali neutrale gelbe Farbstoffe, welche mit Wasser übergehen.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[3]) zeigen, dass die Farbstoffbildung durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf ein Gemisch gleicher Moleküle von Chinolin- und Lepidinalkyljodid unter Austritt von 1 Mol. Jodwasserstoff und wahrscheinlich auch von 1 Mol. Wasserstoff stattfindet, also im Sinne folgender Gleichung, in welcher X und Y Alkylradicale bedeuten: $C_9H_7N.X.J + C_{10}H_9NYJ = C_{19}H_{13}N_2XYJ + HJ + H_2$. Das Radical $C_{19}H_{13}N_2$ wird Cyanin genannt (vgl. J. 1883. 569). Dimethylcyaninjodid, $C_{21}H_{19}N_2J$, wird erhalten, wenn man 2 Th. Chinolinmethyljodid und 1 Th. Lepidinmethyljodid in 3 Th. Wasser löst und mit einer siedenden Kalilösung versetzt, welche eine der halben Menge des vorhandenen Jodes entsprechende Menge Kali enthält; das grüne Harz wird mit Alkohol erhitzt; nach dem Erkalten filtrirt man und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol, wobei feine grüne Nadeln, zuweilen Täfelchen sich abscheiden. Das Salz löst sich wenig in Wasser mit rothblauer Farbe, löst sich schwer in warmem, leichter in verdünntem Alkohol und gibt mit Säuren eine gelbliche Lösung, scheidet sich beim

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 258.

2) Bullet. de la Soc. de chim. 42 S. 177.

3) Rec. trav. chim. 1884 S. 317; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 48.

Erkalten der Lösung in verdünntem kaustischem Ammoniak unverändert wieder aus, wird von Chloroform und Aceton wenig, von Benzol und Aether fast gar nicht aufgenommen, bildet mit Metallsalzen Doppelsalze, bewahrt sein Gewicht bis 200°, schmilzt bei 291° und wird in alkoholischer Lösung durch Chlorsilber in das Chlorid verwandelt. Diäthylcyaninjodid, $C_{23}H_{23}N_2J$, wird in analoger Weise aus Chinolinäthyljodid und Lepidinäthyljodid durch viertelstündige Digestion auf dem Wasserbade gewonnen und in ähnlicher Weise wie die Methylverbindung oder durch Extraction des Harzes mit warmem Amyalkohol und Umkrystallisiren des aus der Lösung sich Abscheidenden mittels Alkohols, oder durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt. Das Jodid schiesst in schön grünen, glänzenden Prismen an, schmilzt bei 271 bis 273° und bläht sich bald darnach auf. Die Ausbeute an Farbstoff beträgt etwa das halbe Gewicht der angewandten Lipidinverbindung, daneben bilden sich in Alkohol mit rother Farbe leicht lösliche Verbindungen und — wenigstens neben dem Methylkörper — alkoholunlösliche, amorphe Produkte. — Lepidin gibt mit *p*-Toluchinolin krystallisirte Produkte unter ähnlichen Bedingungen wie mit Chinolin.

4. Azofarbstoffe. R. Möhlau in Dresden (D. R. P. Nr. 25 146) hat gefunden, dass die salpetersauren Salze primärer aromatischer Amidoverbindungen in kalter wässeriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart von Zinkstaub und irgend einer Säure in Diazoverbindungen übergehen:

$$\underbrace{R_I.NH_2.HNO_3}_{\text{salpetersaure Amidoverbindung}} + Zn + 3HCl = \underbrace{R_I.N.N.Cl}_{\text{salzsaure Diazoverbindung}} + ZnCl_2 + 3H_2O.$$

15,5 Th. salpetersaures Anilin werden in 500 Th. Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit Eis erst mit ungefähr 7 Th. Zinkstaub, darauf unter fortwährendem Rühren mit 34 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gew. oder 27 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. allmählich versetzt. Das Eintragen der Säure kann auch demjenigen des Zinkstaubes vorausgehen. Nach einiger Zeit ist die Umwandlung in das salzsaure bezieh. salpetersaure Diazobenzol erfolgt, und es kann nunmehr die so bereitete Lösung des Diazosalzes in geeigneter Weise verwendet werden. — Oder 21 Th. sulfanilsaures Natrium werden in 500 Th. Wasser gelöst. In die mit Eis gekühlte Lösung werden hierauf etwa 7 Th. Zinkstaub eingetragen und unter beständigem Rühren allmählich 36 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zugegeben. Die so bereitete, Diazosulfanilsäure enthaltende Flüssigkeit wird in passender Weise verwendet. — Dem Anilin und der Sulfanilsäure ähnlich, verhalten sich sämmtliche amidirten aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Substitutionsprodukte derselben. Als letztere betrachtet Möhlau diejenigen Verbindungen, welche als durch Eintritt einer oder mehrerer Nitro- (NO_2), Hydroxyl- (OH), Alkyloxyl- (OCH_3, OC_2H_5 ...), Carboxyl- (COOH), Sulfo- (SO_3H) Gruppen in den aromatischen Kern

(Benzol und Homologe, Naphtalin u. s. w.) entstanden gedacht werden können. Die betreffenden amidirten Verbindungen sind in gelöstem bezieh. flüssigem Zustande der Einwirkung des Zinkstaubes in Gegenwart von Salpetersäure oder von Salpetersäure und einer anderen Säure auszusetzen.

Nach Angabe der Société anonyme de Matières colorantes de St. Denis in St. Denis (D. R. P. Nr. 26 642) werden die sämmtlichen, durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole und Amine oder deren Sulfosäuren entstehenden Azofarbstoffe leicht bromirt. Man löst z. B. 100 Kilogrm. des durch Einwirkung der Paradiazophenylsulfosäure auf in alkalischer Lösung befindliches β-Naphtol dargestellten Farbstoffes in 650 Liter Wasser auf und giesst eine Lösung von 62 Kilogrm. Natriumbromid und 19 Kilogrm. Natriumbromat in 500 Liter Wasser hinzu. Das Ganze wird hierauf mit 130 Kilogrm. Schwefelsäure angesäuert, und nach beendigter Reaction neutralisirt man mit einer geeigneten Basis — wie Kali, Natron oder Kalk — und fällt den Farbstoff mittels Kochsalz. Die ganze Reaction geschieht nach der Formel: $5NaBr + NaBrO_3 + 6H_2SO_4 = 6NaHSO_4 + 3H_2O + 6Br$.

Nach R. Nietzki[1]) lässt sich Nitracetanilid mittels Eisen und Essigsäure sehr leicht in das Amidoacetanilid (Monoacetylparaphenylendiamin) überführen. Man versetzt am besten die Masse nach vollendeter Reaction mit so viel Sodalösung, dass sie eben alkalisch reagirt, und alles gelöste Eisen in Form von Carbonat ausgeschieden ist, und kocht dann mit Wasser aus. Aus dem filtrirten Auszug krystallisiren beim Erkalten lange, meist etwas bräunlich gefärbte Nadeln, welche sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Beihülfe von etwas Thierkohle fast farblos erhalten lassen. Das Paramidoacetanilid löst sich schwierig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, so dass seine heissgesättigte Lösung zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Es krystallisirt in büschelförmig gruppirten, dünnen centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 161°; Alkohol und Aether lösen es mit grosser Leichtigkeit. — In ähnlicher Weise, wie Wallach (vgl. J. 1882. 554) dieses mit dem Monacetylmetaphenylendiamin ausführte, lässt sich mit Hülfe des vorliegenden Stoffes eine grosse Zahl von neuen Azofarbstoffen darstellen. In der Parareihe beanspruchen jedoch einige Verbindungen ein höheres Interesse, weil ihnen eine fast reine blaue Farbe zukommt. — Verwandelt man das Amidoacetanilid in Diazoacetanilid, und trägt dieses in eine alkalische Lösung von β-Naphtoldisulfosäure ein, so erhält man einen, in goldglänzenden Blättchen krystallisirenden scharlachrothen Farbstoff, welchem offenbar die Zusammensetzung $C_2H_3O.HNC_6H_4.N_2.C_{10}H_4HO(HSO_3)_2$ zukommt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich daraus leicht die Acetylgruppe in Form von Essigsäure entfernen. Es entsteht

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884.

ein bordeauxrother Farbstoff, welcher sich wieder in eine Diazoverbindung verwandeln lässt. Wird diese wieder mit β-Naphtoldisulfosäure vereinigt, so erhält man einen grünschillernden Farbstoff, welcher Wolle und Seide tief indigblau färbt aber sehr lichtempfindlich ist. — Versetzt man eine ziemlich neutrale Lösung von salzsaurem Diazoacetanilid mit Anilin, so scheidet sich eine hochgelb gefärbte Diazoamidoverbindung ab, welche sich durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin leicht in die entsprechende Amidoazoverbindung verwandeln lässt. Die entstehende Verbindung wurde als Chlorhydrat mit verdünnter Salzsäure von dem Anilinüberschuss getrennt, dieses in die Base verwandelt, und letztere wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Acetyldiamidoazobenzol, $H.N(C_2H_3O)C_6H_4.N_2.C_6H_4NH_2$, bildet hellgelbe goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 212°.

Bei der gewöhnlichen Bildungsweise der Induline aus Amidoazobenzol und Anilin tritt nach O. N. Witt[1]) unter allen Umständen Ammoniak auf. Ausserdem bilden sich neben dem typischen Indulin, $C_{18}H_{15}N_3$, noch eine Reihe von Nebenprodukten. Erhitzt man dagegen Phenylamidoazobenzol mit salzsaurem Anilin mit oder ohne Zusatz von Anilin, so entsteht keine Spur von Ammoniak oder Ammoniumsalzen. Da Phenylamidoazobenzol und Indulin isomer sind, so liegt der Gedanke einer Molekularumlagerung unter dem Einflusse des salzsauren Anilins nahe. Derselbe erweist sich jedoch als unhaltbar, wenn man dem Phenylamidoazobenzol dessen Sulfosäure (Tropäolin, OO) substituirt. Hier ist der Zusatz von salzsaurem Anilin nicht einmal nöthig. Das Anilinsalz dieser Säure, mit überschüssigem Anilin erhitzt, gibt glatt Indulin neben regenerirter Sulfanilsäure. Es hat also eine Sprengung der Azogruppe stattgefunden, unter Reduction derselben. Der dazu nöthige Wasserstoff ist dem vorhandenen Anilin entzogen worden und dieses letztere ist dabei mit dem in der Reduction des Azokörpers gebildeten Amidodiphenylamin (Penylparaphenylendiamin) zu Indulin zusammen getreten. Wie die Saffraningruppe, so entstehen auch die Induline durch Entwasserstoffung eines Gemisches von Monamin und Paradiamin. — Wie Phenylamidoazobenzol verhalten sich auch die höheren Homologen desselben. Das Einwirkungsprodukt von Diazoparatoluol auf Diphenylamin bildet gelbe Blätter vom Schmelzpunkte 109 bis 110° und ist mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich. Das entsprechende Derivat des 1., 2., 4. Metaxylidins bildet goldglänzende Schuppen vom Schmelzpunkte 142 bis 143°. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit gelber Farbe. Ersetzt man in diesen Verbindungen das Diphenylamin durch andere sekundäre aromatische Amine, so erhält man Amidoazoverbindungen, welche mit den Salzen primärer Basen glatt und ohne jede Schwierigkeit ganze Reihen neuer indulinartiger Farbstoffe erzeugen. — Es wurde ferner Diazo-

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 74 und 77.

amidoparatoluol in die 5- bis 6fache Menge Paratoluidin, welches vorher auf dem Wasserbade geschmolzen worden war, eingetragen. Alsdann setzte man auf je 1 Mol. der Diazoamidoverbindung 1 Mol. trocknes Paratoluidinchlorhydrat hinzu und erwärmte die Mischung während 10 bis 12 Stunden bei 65° auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Umlagerung versetzte man mit der zur Neutralisation der vorhandenen Salzsäure eben ausreichenden Menge Natronlauge, trennte von der Salzlauge und trieb alsdann den grössten Theil des Toluidins mit Wasserdampf ab. Der Rückstand erstarrte krystallinisch. Er besteht aus dem neuen Amidoazoparatoluol, welches durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Zur Erzielung eines recht schön krystallisirten Präparates empfiehlt sich eine Krystallisation aus Essigäther, in welchem das neue Produkt in der Wärme sehr löslich ist. So erhalten, bildet Amidoazoparatoluol prächtig orangerothe Nadeln von grossem Glanze. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Essigäther und den übrigen Lösungsmitteln, sehr leicht in Benzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 118,5. Die Analyse bestätigt die erwartete Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_3$. — Während alle bisher bekannten Amidoazoverbindungen rothe bis violette Salze bilden, sind die Salze obiger Verbindung in festem Zustande blass gelb, in Lösung aber grün. Dieser Umstand ermöglicht eine rasche und sehr genaue Prüfung auf die Reinheit des Amidoazoparatoluols. Die geringste Verunreinigung nämlich mit einer anderen, rothe Salze bildenden Amidoazoverbindung stört die charakteristische grüne Färbung beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure. — Durch rauchende Schwefelsäure wird das Amidoazoparatoluol rasch gelöst und in Sulfosäuren verwandelt. Die Disulfosäure ist ein gelber Farbstoff von etwas rötherem Ton als das als Echtgelb im Handel befindliche Gemisch der Sulfosäuren des Amidoazobenzols. Durch Salpetrigsäure werden sowohl das Amidoazoparatoluol, als auch seine Disulfosäure leicht diazotirt; die entstandenen Diazoverbindungen geben bei ihrer Einwirkung auf β-Naphtol und dessen Sulfosäuren rothe Farbstoffe. Durch reducirende Mittel wird das Amidoazotoluol glatt in Paratoluidin und Orthotoluylendiamin übergeführt. — Mit den Salzen primärer Basen setzt sich das Amidoazoparatoluol zu Farbstoffen der Indulinreihe um.

R. Möhlau[1]) gibt Beiträge zur Kenntniss der indophenolartigen Farbstoffe und der Indophenole.

Nach A. Nölting[2]) entsteht beim Nitriren von Orthotoluidin in 10 Th. Schwefelsäure ein bei 107° schmelzendes Nitroorthotoluidin, $C_6H_3.NH_2.CH_3.NO_2$, welches durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Metatoluylendiamin liefert. Die Metamidophenole bilden eine Zwischenstufe zwischen den Metadiaminen und den Metadioxyverbindungen. Metaamidokreosol und auch das von Bantlin aus

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1883 S. 2843.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 268.

Metanitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene Metamidophenol verhalten sich in ihren Reactionen dem Metatoluylendiamin bezieh. Phenylendiamin völlig analog. Mit Salpetrigsäure entstehen braune, in die Klasse der Bismarckbraune gehörende Farbstoffe, mit Diazoverbindungen Chrysoidine, welche sich, da noch eine freie Amidogruppe vorhanden ist, nochmals diazotiren lassen. — Mit Paraphenylendiamin und Homologen, mono- und disubstituirten Diaminen der gleichzeitigen Oxydation unterworfen, gibt das Metaamidokreosol eine neue Reihe von Neutralfarben; ähnliche Verbindungen erhält man direkt durch Erhitzen mit Nitrosodimethylanilin.

Eine neue Darstellung von Indophenol von L. Casella u. Comp. in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 20850) beruht auf der Eigenthümlichkeit des α-Dibromnaphtols, in Gegenwart von Bromwasserstoff entziehenden Mitteln — wie Alkalien, aromatischen Aminen oder Phenolen — Brom zu verlieren und wie Bromüre der Fettreihe zu Condensationen Veranlassung zu geben. Die Bichlorverbindung verhält sich entsprechend. Erwärmt man α-Dibromnaphtol auf dem Wasserbade mit einer wässerigen Lösung von Dimethylparaphenylendiamin unter Zusatz von kohlensaurem oder kaustischem Natron, so dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Indophenol. Aus der abfiltrirten, Leukoindophenol enthaltenden Flüssigkeit kann durch Einleiten von atmosphärischer Luft oder Zusatz von Oxydationsmitteln noch mehr Indophenol gefällt werden. — Um das in der früher (J. 1882. 551) angegebenen Weise hergestellte Indophenol von den darin enthaltenen geringen Mengen des von Meldola durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf α-Naphtol in essigsaurer Lösung erhaltenen Farbstoffes zu befreien, behandelt man rohes Indophenol mit 1procentiger Schwefelsäure, so lange dieselbe sich noch roth färbt. Indophenol bleibt nach dem Aussüssen mit Wasser als unlöslicher, rein blauer Rückstand, während die sauren rothen Waschwasser den Meldola'schen Farbstoff als Sulfat enthalten. Das so erhaltene reine Indophenol ist in Alkohol mit rein blauer Farbe löslich; durch Säuren wird es nicht zersetzt, sondern geht mit denselben unbeständige, salzartige Verbindungen ein, welche schon von viel Wasser, leichter von Alkalien in freies Indophenol und freie Säure gespalten werden. In Alkohol oder angesäuertem Wasser lösen sich diese Verbindungen mit rein gelber Farbe; den wässerigsauren Lösungen entziehen schon Lösungsmittel, wie z. B. Aether, freies Indophenol. — Sämmtliche Verfahren der Indophenolbildung wurden — ausser auf α-Naphtol und Phenol einerseits und Dimethylparaphenylendiamin andererseits — noch angewendet auf die Phenole: Orthokresol, Parakresol, Resorcin, Orcin, β-Naphtol und die Diamine: Paraphenylendiamin, Monäthylparaphenylendiamin, Diäthylparaphenylendiamin (symmetrisch), Dimethylparaphenylendiamin, Mono- und Diisobutylparaphenylendiamin, Mono- und Diamylparaphenylendiamin, Paratoluylendiamin, Xylendiamin und Diäthylparaphenylendiamin (symmetrisch), ohne dass die erhaltenen Farbstoffe an Schönheit, Ausgiebigkeit oder Billigkeit die

typischen Produkte übertreffen. Die von braun durch roth und violett wechselnde Färbung wird mehr durch die Wahl des Phenoles als die des Diamins beeinflusst.

Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 27 954) haben gefunden, dass durch Erwärmen von Benzidin mit der 2- bis 4fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 170 bis 200° verschiedene Sulfosäuren des Benzidins gebildet werden. Wird die Schmelze in 20 Th. Wasser eingetragen, so lösen sich die Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins auf, während die Griess'sche Disulfosäure, sowie die Mono- und Disulfosäure des Benzidinsulfons sich zu Boden setzen, mechanisch von der Lauge getrennt werden und mit Wasser ausgewaschen werden können. Die Tri- und die Tetrasulfosäure des Benzidins geben in der Combination mit bestimmten Aminen und Phenolen werthvolle rothe bis violette Farben. — Zum Zwecke der Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure kann man das Gemisch entweder eindampfen, bis das Sulfosäuregemenge herauskrystallisirt, oder durch Natron, Kalk oder deren Carbonate u. dgl. abstumpfen. Das Baryumsalz der Trisulfosäure ist im Wasser leicht löslich, kann daher von dem schwerlöslichen der Tetrasulfosäure leicht getrennt werden. Die Disulfosäure des Benzidins gibt, wie P. Griess[1]) bereits mittheilt, mit den Sulfosäuren der Naphtole violett- bis braunrothe Farbstoffe. Dagegen ergeben die genannten Sulfosäuren des Benzidinsulfons in Vereinigung mit gewissen Phenolen und deren Sulfosäuren rothe bis violette und mit gewissen Aminen und deren Sulfosäuren violette bis blaue Farbstoffe. — Kocht man das Gemenge mit einer reichlichen Menge Wasser auf, so löst sich die neue Disulfosäure des Benzidinsulfons auf, während die anderen beiden Stoffe selbst in heissem Wasser fast unlöslich sind. Hat sich bei dem ersten Aufkochen nicht die gesammte neue Disulfosäure gelöst, so wird abfiltrirt und der Rückstand von neuem gekocht. Man erhält die Disulfosäure aus der Lösung in Form eines Salzes durch Neutralisiren derselben mit einer geeigneten Base oder in freiem Zustande durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zu der vorher genügend concentrirten Lösung oder durch Aussalzen mit Kochsalz sowie, wenngleich weniger bequem, durch blosses Eindampfen der Lösung. Das nach dem Ausziehen der Disulfosäure des Benzidinsulfons verbleibende Gemenge der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins und der neuen Monosulfosäure des Benzidinsulfons kann in der Weise getrennt werden, dass dasselbe mit Wasser unter Zusatz eines Ueberschusses von fein vertheiltem, kohlensaurem Kalk oder Baryt gekocht wird. Hierbei löst sich das Gemenge auf, und es entstehen die Kalk- oder Baryumsalze beider Sulfosäuren. Man trennt die überschüssigen Carbonate mechanisch und dampft die Lösung ein. Das schwer lösliche Kalk- oder Baryumsalz der Monosulfosäure des Benzidinsulfons scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung in gelben Krystallen aus

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1881 S. 300.

und wird mechanisch getrennt, während zuletzt das Salz der Griess'schen Benzidinsulfosäure in Lösung bleibt und durch weiteres Eindampfen und Krystallisiren oder durch Aussalzen oder in anderer Weise frei dargestellt werden kann. — Da die Disulfosäure des Benzidinsulfons die werthvollste der gefundenen Verbindungen ist, so kann man die dargestellte Monosulfosäure des Benzidinsulfons auch zweckmässig in ihre Disulfosäure überführen. Es geschieht dies durch längeres Erhitzen mit der doppelten oder grösseren Menge rauchender Schwefelsäure oder deren genannter Aequivalente auf 170° und darüber. Die Darstellung von Farbstoffen mittels der neuen Sulfosäuren geschieht in der bekannten Weise, dass man dieselben durch Einwirkung von Salpetrigsäure in ihre Tetrazoverbindungen überführt und diese auf die in Lösung befindlichen Amine und Phenole und deren Sulfosäuren einwirken lässt. Man erhält unter Benutzung der Griess'schen Disulfosäure des Benzidins einen dunkelrothen Farbstoff mit Betanaphtylamin; einen violett-rothen Farbstoff mit Dimethylbetanaphtylamin; einen rothen Farbstoff mit Naphtionsäure; rothe Farbstoffe mit den verschiedenen Betanaphtylaminsulfosäuren. — Unter Benutzung der Tri- und Tetrasulfosäure des Benzidins einen braunrothen Farbstoff mit Betanaphtol; einen scharlachrothen Farbstoff mit der Bayer'schen Alphamonosulfosäure des Betanaphtols; dunkelrothe Farbstoffe mit den beiden Disulfosäuren des Betanaphtols. — Unter Benutzung der neuen Monosulfosäure des Benzidinsulfons einen roth-violetten Farbstoff mit Alphanaphtylamin; rothe Farbstoffe mit Betanaphtylamin und dessen Sulfosäuren; einen braun-violetten Farbstoff mit Naphtionsäure; rothe Farbstoffe mit Betanaphtol und dessen Mono- und Disulfosäuren; einen violetten Farbstoff mit Dimethylbetanaphtylamin. — Unter Benutzung der Disulfosäure des Benzidinsulfons einen braun-violetten Farbstoff mit Alphanaphtylamin; einen braunvioletten Farbstoff mit Naphtionsäure; violette Farbstoffe mit Betanaphtylamin und dessen Sulfosäuren; einen blauen Farbstoff mit Phenylbetanaphtylamin; einen blauen Farbstoff mit Dimethylbetanaphtylamin; einen dunkelrothen Farbstoff mit Betanaphtol; einen dunkelrothen Farbstoff mit der Bayer'schen Alphamonosulfosäure des Betanaphtols; einen blutrothen Farbstoff mit der Schäffer'schen Betamonosulfosäure des Betanaphtols und rothe Farbstoffe mit den beiden Disulfosäuren des Betanaphtols.

Das Verfahren zur Darstellung brauner und rother Farbstoffe von L. Paul in Elberfeld (D. R. P. Nr. 28820) besteht darin, dass Diazoazobenzol, dessen Homologe und Sulfosäuren mit den schwer und leicht löslichen Modificationen der Monosulfosäuren des α- und β-Naphtylamins, am besten in schwach essigsaurer Lösung und in molecularen Verhältnissen zusammengebracht werden. Die aus den nicht sulfirten Diazoazoverbindungen erhaltenen Farbstoffe werden behufs weiterer Verwendung sulfirt, wobei im allgemeinen gelbere Töne erhalten werden, als direkt aus den Sulfosäuren der Diazoverbindungen entstehen. — 50 Kilogrm. amidoazobenzolsulfosaures (am besten disulfosaures) Na-

tron werden z. B. in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 50 Kilogrm. Salzsäure und 10 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Diazoazobenzolsulfosäure wird ausgesalzen, auf Filtern gesammelt und in eine schwach essigsaure Lösung von 36 Kilogrm. naphtionsaurem Natron in 1000 Liter Wasser eingerührt. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit Ammoniak übersättigt und der gebildete Farbstoff ausgesalzen, abfiltrirt und getrocknet. Oder 50 Kilogrm. Amidoazobenzol (am besten salzsaures Salz) werden in 500 Liter Wasser und 50 Kilogrm. Salzsäure gut aufgerührt, unter Abkühlung wird dann eine Lösung von 20 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron in 40 Kilogrm. Wasser langsam zugefügt. Nach etwa 5 Stunden ist alles bis auf kleine Reste Harz in Lösung gegangen. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Kochsalz, wodurch das Diazoazobenzol in glänzenden Blättchen ausfällt. Die Diazoverbindung wird auf Filtern gesammelt und in eine Lösung von 80 Kilogrm. naphtionsaurem Natron eingerührt. Der Farbstoff ist nach einstündigem Stehen vollkommen ausgefallen, wird darnach abfiltrirt und nach dem Auswaschen getrocknet. — Um den Farbstoff verwendbar zu machen, wird derselbe sulfirt, am besten durch rauchende Schwefelsäure (etwa 27 Proc. SO_3 enthaltend). 50 Kilogrm. des im Vorhergehenden beschriebenen und gut getrockneten Farbstoffes: Tetrazobenzolamidoazonaphthalinsulfosäure: $C_6H_5.N.N.C_6H_4.N.N.C_{10}H_5.NH_2.SO_3H$, werden in 150 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure bei 15 bis 20° eingerührt; man lässt dieselbe so lange stehen, bis eine Probe sich leicht und klar in heissem Wasser löst; oder in 75 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure (12 bis 20 Proc. SO_3) bei 15 bis 20° eingetragen und darnach langsam so viel rauchende Schwefelsäure (etwa 27 Proc. SO_3) zugesetzt, bis sich eine Probe klar und leicht in heissem Wasser löst. Der so erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem, welcher entsteht, wenn man die Disulfosäure des Amidoazobenzols durch die Monosulfosäure ersetzt. — Steigert man die Temperatur nach dem Eintragen des Farbstoffes in die rauchende Schwefelsäure bis auf 80 bis 90° und lässt die Schmelze etwa 6 bis 10 Stunden bei dieser Temperatur stehen, nach welcher Zeit sich eine Probe leicht und klar in kaltem Wasser löst, so geht die Disulfosäure in eine Trisulfosäure des Tetrazobenzolamidoazonaphtalins über. Dasselbe wird erreicht, wenn man den erhaltenen schwer löslichen Farbstoff in 2 Th. rauchende Schwefelsäure (40 Proc. SO_3) bei 15 bis 20° einträgt und so lange auf 80 bis 90° erwärmt, bis sich eine Probe klar und leicht in kaltem Wasser löst. In allen Fällen wird die Schmelze in Eiswasser gegossen, ausgesalzen, abfiltrirt und durch Lösen in das Ammoniumsalz verwandelt; letzteres wird aus seiner Lösung ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. — Die braunen Farbstoffe, welche vom Amidoazobenzol, dessen Homologen und deren Sulfosäuren abstammen, werden nochmals diazotirt, und die erhaltenen Diazoverbindungen erzeugen mit den alkalischen Lösungen der Phenole und Naphtole, sowie deren Sulfosäuren brauchbare blaurothe Farbstoffe; in mit Schwefelsäure angesäuertes kochendes Wasser eingetragen brauchbare scharlachrothe

Farbstoffe. 50 Kilogrm. des nach dem ersten Beispiele erhaltenen Farbstoffes werden in 250 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 10 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron und 100 Kilogrm. Salzsäure bei 24stündigem Stehen diazotirt. Die entstandene Diazoverbindung wird ausgesalzen, abfiltrirt, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und in zwei gleiche Theile getheilt. Die eine Hälfte wird in eine ammoniakalische Lösung von 10 Kilogrm. β-naphtol-β-sulfosaurem Natron in 500 Kilogrm. Wasser eingetragen. Nach einstündigem Stehen wird der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Die zweite Hälfte wird in 2000 Liter kochendes Wasser eingetragen, welchem vorher 5 Kilogrm. concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wurde, und das Kochen so lange fortgesetzt, bis eine Stickstoffentwickelung nicht mehr stattfindet. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak übersättigt, der Farbstoff ausgesalzen, filtrirt und getrocknet. Der gleiche Farbstoff wird erhalten, wenn die den Farbenfabriken (20 000) patentirten Farbstoffe nach obigem Verfahren diazotirt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser zersetzt und darnach sulfirt werden oder zunächst sulfirt, dann diazotirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser zersetzt werden (S. 601).

50 Kilogrm. Tetrazobenzolamidoazonaphtalinmonosulfosäure werden in 500 Kilogrm. Wasser und 50 Kilogrm. Salzsäure aufgerührt und unter Abkühlung nach und nach 12 Kilogrm. salpetrigsaures Natron in 25 Kilogrm. Wasser gelöst zugefügt. Nach 24stündigem Stehen, wobei ein Theil der gebildeten Diazoverbindung schon von selbst in den neuen Farbstoff übergegangen ist, filtrirt man die unlösliche Diazoverbindung ab, zerreibt dieselbe mit Wasser zu einem dünnen Brei und trägt denselben nach und nach in 2000 Liter kochendes Wasser ein, welchem vorher 5 Kilogrm. concentrirte Schwefelsäure zugefügt wurden, und setzt das Kochen so lange fort, bis eine Stickstoffentwickelung nicht mehr stattfindet. Der Farbstoff wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Derselbe löst sich nur sehr schwer in ammoniakalischem Wasser und färbt Seide und Wolle blauroth. Dieser schwer lösliche bordeauxartige Farbstoff kann nach den angegebenen Sulfurirungsverfahren in eine Di- und Trisulfosäure übergeführt werden. Diese drei blaurothen Farbstoffe: Mono-, Di- und Trisulfosäure vom Tetrazobenzoloxyazonaphtalin unterscheiden sich nur wenig in ihrem Tone, wohl aber in ihrer Löslichkeit und fernerhin in dem Verhalten zu Alaun. Die Mono- und Disulfosäure werden durch Alaun gefällt, die Trisulfosäure nicht. Die gleichen Farbstoffe entstehen (Di- und Trisulfosäure vom Tetrazobenzoloxyazonaphtalin), wenn die Di- und Trisulfosäure vom Tetrazobenzolamidoazonaphtalin diazotirt und mittels schwefelsäurehaltigen Wassers gekocht werden. Alle erwähnten Diazoverbindungen lassen sich mit Phenolen und Naphtolen, sowie deren Sulfosäuren zu bordeauxrothen Farbstoffen vereinigen (vgl. S. 603).

H. Brunner und Ch. Krämer[1]) haben zur Herstellung von

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1847.

Azoresorcin, $C_{12}H_9NO_4$, nach dem Verfahren von Weselsky[1]) eine Lösung von 4 Grm. Resorcin in 300 Kubikcentim. Aether mit 40 bis 50 Tropfen einer durch Einstellen in Eiswasser gekühlten Salpetersäure von 1,25 spec. Gew., welche mit aus Stärke und Salpetersäure entwickeltem Gas gesättigt war, versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Aether abgegossen, die entstandenen braunen Krystallkrusten von den Glaswänden abgelöst und mit Aether so lange gewaschen, bis dieser nicht mehr gefärbt ablief. Das Rohprodukt wurde alsdann nach dem Trocknen zerrieben und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das kirschroth gewordene Filtrat mit Ammoniak eine rein blauviolette Farbe gab. Der gebliebene Rückstand ward alsdann aus Eisessig umkrystallisirt. Das Azoresorcin schiesst in kleinen, cantharidengrünen, glänzenden Krystallen an, welche sich in Alkalien mit herrlich blauvioletter Farbe zu einer braunfluorescirenden Flüssigkeit lösen; in Wasser und Aether ist es unlöslich, in Alkohol schwer löslich mit gelber Farbe. Die Analysen führen zu der Formel: $C_{12}H_9NO_4$. — Die von Weselsky aufgestellten Formeln und viele seiner Angaben über die Verbindungen dieses Stoffes sind unrichtig. — Zur Herstellung von Azoresorufin, $C_{24}H_{16}N_2O_7$, wurden 5 Grm. fein gepulvertes Resorcin in 15 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählich 40 Grm. Reagens zugesetzt. In der Kälte färbt sich die Masse prachtvoll blau, muss aber zur Bildung des Azoresorufins auf 140° erhitzt werden, dann nimmt sie eine violette Färbung an und scheidet, nach dem Eingiessen in viel kaltes Wasser, amorphes Azoresorufin als rothbraunen Niederschlag, welcher theilweise in Lösung bleibt, aus. Man neutralisirt, ohne zu filtriren, mit kohlensaurem Natron und engt die Lösung durch Verdampfen ein. Das nach dem Erkalten sich ausscheidende Glaubersalz wird mit der Mutterlauge zerrieben und das Gemenge mit Alkohol ausgezogen: ein prachtvoll zinnoberroth fluorescirendes Natriumsalz des Azoresorufins geht in Lösung, während ein in Wasser mit rother Farbe löslicher, braunfluorescirender Farbstoff zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit Salzsäure gefällt, der sich ausscheidende rothbraune Niederschlag auf dem Saugfilter mit Wasser ausgewaschen, und nach dem Auflösen desselben in heisser, concentrirter Salzsäure und Krystallisirenlassen reines Azoresorufin gewonnen. — Während Liebermann's Phenol-, Orcin- und Thymolfarbstoff sich bei Temperaturen von 40 bis 50° bilden, erheischt das Resorcin 140°. Bis zu 60° bildet sich ein in Alkalien mit schmutzig violetter Farbe löslicher, braunfluorescirender Farbstoff, der jedenfalls Azoresorcin ist, so dass auch hier, wie nach den anderen Verfahren, das Azoresorufin aus vorher gebildetem Azoresorcin durch Wasserentziehung entsteht.

P. Griess[2]) untersuchte die durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf *p*-Diamidobenzoesäure entstehende *p*-Amidodiazobenzoe-

1) Liebig's Annal. 162 S. 274.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 603.

säure, $C_6H_4.COO.N_2.NH_2$, und ihre Verbindungen für Farbstoffe; — E. Bamberger[1]) gemischte Azoverbindungen.

E. Grevingk[2]) nitrirte Metaxylol mit Salpetersäure und Schwefelsäure, führte die Nitroverbindungen in Amine über und erhielt durch Diazotiren mit Natriumnitrit aus den Chlorhydraten dieser Amine gelbbraune Farbstoffe, welche im Seifenbade auf Seide gefärbt sehr verschiedene Töne zeigten. Der Farbstoff aus dem bei 64° schmelzenden Diamin färbte Seide rothbraun, derjenige aus dem bei 104° schmelzenden gelbbraun und der des Triamins in einem ins Graue spielenden Olive. Mit Diazobenzolsulfosäure erhielt er ebenso verschiedene Farbstoffe. Am hellsten gelbroth erschien der Farbstoff aus dem bei 64° schmelzenden Diamin, dunkler derjenige aus dem bei 104° schmelzenden und sehr dunkel schwarzroth der aus dem Triamin. Auf Seide gefärbt zeigten dieselben gerade das umgekehrte Verhalten. Die dunkelste Färbung ergab der hellste Farbstoff, darauf folgte der aus dem bei 104° schmelzenden Diamin dargestellte und das Triamin gab eine fast rein goldgelbe Färbung. Die Farbstoffe sind noch nicht näher untersucht.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki[3]) fanden, dass man alkalilösliches Phenylazo(*p*)Kressol mit Ausschluss alkaliunlöslicher Nebensubstanzen erhält, wenn man das Mischungsverhältniss 10 Grm. $C_6H_7N.HCl$ (1 Mol.) in 4 Liter Wasser, 7 Grm. KNO_2 (1 Mol.) + 30 Grm. 20-proc. Salzsäure (2 Mol.) in 0,5 Liter Wasser und 9 Grm. *p*-Kressol (1 Mol.) + 15 Grm. KOH (3 Mol.) in 0,5 Liter Wasser wählt, welches einen kleinen Ueberschuss von Alkali enthält, und wenn man dem Gemisch der ersteren, vor dem Zusatz zur Kressollösung die genügende Zeit lässt, das Diazosalz zu bilden. Letztere Bedingung scheint bei derartigen Azotirungen überhaupt von Bedeutung zu sein. Kurz nach dem Vermischen der salzsauren Base mit ihrem Aequivalent Salpetrigsäure existirt offenbar das Diazosalz noch nicht, sondern beide Stoffe befinden sich noch unverbunden neben einander. Bringt man nun diese Mischung unmittelbar zu dem phenolartigen Stoffe, so befindet sich letzterer unter Verhältnissen, unter denen er auch im Allgemeinen Nitrososubstitutionsprodukte zu bilden im Stande ist: z. B. $C_6H_4(OH)_2 + HNO_2 = H_2O + NO.C_6H_3(OH)_2$. Die schliessliche Bildung der Azoverbindung ist durch diesen Eintritt der Nitrosogruppe indess keineswegs behindert. Vielmehr kann sie nun als eine secundäre Reaction der Aminbase auf die Nitrososubstanz erfolgen: z. B. $C_6H_5NH_2 + NO.C_6H_3(OH)_2 = H_2O + C_6H_5.N.N.C_6H_3(OH)_2$. — Ferner wurde 1 Mol. salzsaures Diazobenzol zu 1 Mol. Resorcin gegeben, welches mit 1 Mol. Kali versetzt war. Die Endconcentration betrug etwa 4 Grm. salzsaures Anilin + Resorcin im Liter Flüssigkeit. Die beiden gleichzeitig entstandenen Farbstoffe wurden durch kaltes Alkali getrennt. Besser geschieht dies noch durch Alkohol, in welchem der alkalilösliche

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2415.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2422.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 130 und 876.

Theil äusserst leicht, der in Alkali nicht unlösliche, sondern nur schwerer lösliche zweite Farbstoff aber sehr schwer löslich ist. Das in Alkali lösliche Phenylazoresorcin $C_6H_5.N.N.C_6H_3(OH)_2$ schmilzt bei 168°, das in Alkohol schwer lösliche Phenyldiazoresorcin $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$ bildet bei 221° schmelzende rothe Nadeln. Mit Zinn und Salzsäure spaltet es sich in Anilin und Diamidoresorcin, $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. — Bei entsprechender Behandlung von Amidopseudokumol bildete sich ein alkalilöslicher und ein alkaliunlöslicher Azofarbstoff. Der alkalilösliche ist mit braungelber Farbe in Alkali löslich, krystallisirt in kleinen, rothen, bei 199° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und hat die normale Zusammensetzung $C_6H_2(CH_3)_3N.N.C_6H_3(OH)_2$. Der alkaliunlösliche Farbstoff ist Cumyldisazoresorcin, $(C_6H_2(CH_3)_3N.N)_2.C_6H_2(OH)_2$. Kleine, rothe Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Dies Cumenol $C_6H_2(CH_3)_3OH(OH:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:4:5)$ ist der Azotirung sehr leicht zugänglich. Die von dieser Verbindung erhaltenen Azofarbstoffe haben aber dieselbe Eigenthümlichkeit wie die des β-Naphtols, sie sind, sofern nicht etwa Sulfogruppen mit dem Diazorest mit eingeführt werden, alkaliunlöslich. Cumylazocumenol, $C_6H_2(CH_3)_3N.NC_6H(CH_3)_3OH$ mit festem Cumidin dargestellt, bildet in Alkali vollkommen unlösliche orange Nadeln, welche aus Alkohol gut krystallisiren.

Nach Angaben der Direktion des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (D. R. P. Nr. 26012) erhält man, wenn α-Naphtol in ganz kalt gehaltene, schwach rauchende Schwefelsäure eingetragen wird, neben der von Schäffer beschriebenen eine neue α-Naphtolsulfosäure. Eine andere Säure erhält man, wenn die Diazoverbindung der durch Sulfuriren von Napthylamin erhaltenen Piria'schen Naphtionsäure durch Kochen mit angesäuertem Wasser zersetzt wird. Der Schäffer'schen Naphtolsulfosäure entspricht eine von der Piria'schen verschiedene Naphtylaminsulfosäure. Zur Trennung dieser Säuren werden dieselben nach bekannten Verfahren in Natriumsalze verwandelt und durch Auskochen mit Alkohol in einen unlöslichen Antheil (Salz der Schäffer'schen Säure) und einen löslichen Antheil (Salz der der Piria'schen Naphtionsäure entsprechenden Säure) geschieden. Während durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die Schäffer'sche Säure orangerothe und braune Farbstoffe sich bilden, entstehen aus den Monosulfosäuren, welche aus α-Naphtol in der Kälte, sowie aus der Piria'schen Naphtionsäure zu erhalten sind, ponceau bis kirschrothe Farbstoffe. Es bilden sich durch Combination derselben mit den nachgenannten Diazoverbindungen und zwar mit Diazoxylol ein ponceaurother Farbstoff, mit Diazoäthylxylol ein Farbstoff von mehr bläulichem Stiche, mit Diazoazobenzol und dessen Sulfosäuren, sowie mit β-Diazonaphtalin noch mehr bläuliche Farbstoffe, mit α-Diazonaphtalin ein tiefes Kirschroth und mit Diazodiphenyl (aus Benzidin erhalten) ein

Violett. Diese Farbstoffe unterscheiden sich von allen ähnlichen bis jetzt dargestellten durch ihre geringere Löslichkeit und grössere Affinität zur Gewebsfaser, dem entsprechend auch durch grössere Wasch- und Walkechtheit.

Statt die Naphtolsulfosäuren zu trennen und Azofarbstoffe aus den reinen Säuren darzustellen, kann man nach Dahl u. Comp. in Barmen (D. R. P. Nr. 26308) gewisse Azoverbindungen durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Thonerde-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalze von einander scheiden. Dies ist besonders anzuwenden bei Azofarbstoffen, welche dargestellt sind aus einem Gemenge der α- und β-Monosulfosäure des β-Naphtols mit Diazonaphtalinmonosulfosäure und Diazoazobenzolmonosulfosäure, sowie aus einem Gemenge der Di- und Trisulfosäure des β-Naphtols mit Diazonaphtalinmonosulfosäure, Diazoazobenzol und Diazoazobenzolmonosulfosäure. — 50 Kilogrm. Farbstoff, dargestellt aus α-Diazonaphtalinmonosulfosäure und den gemischten α- und β-Monosulfosäuren des β-Naphtols, werden z. B. in etwa 1 Kubikm. Wasser heiss gelöst; es wird so lange eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak zugegeben, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt nun erkalten und filtrirt von dem Thonerdelacke des Farbstoffes der β-Sulfosäure des β-Naphtols ab. Im Filtrate fällt man den Farbstoff der α-Sulfosäure des β-Naphtols mit Kochsalz aus. — Von dem aus den gemischten Di- und Trisulfosäuren des β-Naphtols und Diazoazobenzolmononsulfosäure dargestellten Farbstoffe werden ebenfalls 50 Kilogrm. in etwa 1 Kubikm. Wasser heiss gelöst und so lange mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde und Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag beim Erkalten erfolgt. Man lässt erkalten und filtrirt von dem Thonerdelacke des Farbstoffes der β-Naphtoldisulfosäure ab. Im Filtrate fällt man den Farbstoff der β-Naphtoltrisulfosäure mit Kochsalz aus. — Wendet man zur Trennung des Farbstoffes, der aus gemischter α- und β-Monosulfosäure des β-Naphtols und α-Diazonaphtalinmonosulfosäure gewonnen ist, anstatt Thonerde einen Ueberschuss von Chlorcalcium an, so scheidet sich das Kalksalz des Farbstoffes der α-Sulfosäure des β-Naphtols beim Erkalten in Krystallen aus.

Nach Dahl u. Comp. in Barmen (D. R. P. Nr. 29084) besteht die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik (J. 1883. 575) beschriebene schwerlösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure aus 3 verschiedenen Säuren. Zur Trennung derselben werden die Natronverbindungen mit 6 Th. Alkohol ausgekocht. Die darin fast unlösliche β-Naphtylaminmonosulfosäure löst sich in 200 Th. siedendem Wasser; die Lösungen fluoresciren blau. Das Natronsalz ist in Spiritus schwer, das Barytsalz in Wasser leicht löslich. Der in Spiritus leicht lösliche Theil der Natronverbindungen wird mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene Säure mit kohlensaurem Baryum behandelt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das Baryumsalz der Brönner-schen Säure (J. 1883. 571) heraus. In Lösung bleibt das in Wasser

sehr leicht lösliche Barytsalz einer bisher ganz unbekannten β-Naphtylaminmonosulfosäure. Die Farbstoffe der daraus dargestellten neuen β-Naphtolmonosulfosäure haben aber keinen technischen Werth, weil sie nicht rein genug färben. Auch durch die verschiedene Löslichkeit der beiden in heissem Spiritus leicht löslichen Natronsalze in kaltem Alkohol lassen sich die Brönner'sche und die neue Säure ziemlich vollständig trennen; während nämlich das Natronsalz der Dahl'schen Säure in heissem und kaltem Alkohol ziemlich gleich löslich ist, ist die Löslichkeit desjenigen der Brönner'schen Säure in heissem Spiritus fünfmal so gross als in kaltem; lässt man daher die alkoholische Lösung der Natronsalze stehen, so scheidet sich das der Brönner'schen Säure grösstentheils ab. — Durch Vereinigung der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure (III.) mit α- und β-Naphtolsulfosäuren erhält man Azofarbstoffe, welche sich von denjenigen aus der β-Naphtylaminmonosulfosäure (I.) zu erhaltenden sehr wesentlich unterscheiden. Die Unterschiede zeigen sich besonders scharf an damit gefärbter Baumwolle. Während z. B. der Farbstoff aus β-Naphtylaminmonosulfosäure (I.) und der α-Naphtolmonosulfosäure (aus Naphtionsäure) sehr blau ponceauroth, der mit der α-Naphtolmonosulfosäure (aus Laurent'scher Sulfonaphtalidamsäure) hell bordeauxroth färbt, erzielt man mit den entsprechenden Farbstoffen der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure (III.) Farben von den Tönen eines Ponceau 2 R bezw. eines blauen Ponceau. Die Farbstoffe aus dieser letzteren Säure sind aber reiner und darum werthvoller als die aus der ersteren. — Sulfurirt man β-Naphtylamin mit der dreifachen Menge 66grädiger Schwefelsäure bei 100 bis 105°, so erhält man ein Säuregemenge, welches etwa 50 Proc. der Säuren enthält, deren Natronsalze in Spiritus leicht löslich sind, wovon etwa 80 Proc. auf die neue und etwa 20 Proc. auf die Brönner'sche Säure kommen. Bei Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure, Einhaltung einer möglichst niederen Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer wird der Gehalt des Säuregemenges an der neuen Säure (III.), deren Natronsalz in Spiritus leicht löslich ist, erheblich gesteigert und die Entstehung der Brönner'schen Säure beinahe ganz vermieden. Erwärmt man länger, als zum Sulfuriren nothwendig ist, so wird die Ausbeute an der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure geringer, während sich mehr Brönner'sche und leicht lösliche β-Naphtylaminsulfosäuren bilden; letztere entsteht in sehr beträchtlicher Menge, wenn man rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt anwendet. Bei längerem Erhitzen von β-Naphtylamin mit 66grädiger Schwefelsäure auf über 120° erhält man weniger Säure I. und eine grössere Ausbeute an in Alkohol leicht löslichen Natronsalzen; es bildet sich aber mehr Brönner'sche Säure und ausserdem entstehen Säure verunreinigende Substanzen, deren Entfernung sehr schwierig ist. — Folgendes Verfahren hat sich am besten bewährt: 1 Th. β-Naphtylamin wird mit 3 Th. rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt so lange auf 70 bis 80° erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich auf Zusatz von Ammoniak klar

löst. Hierauf giesst man das Säuregemenge in die zehnfache Menge kalten Wassers, lässt es einige Zeit stehen und filtrirt die abgeschiedene schwer lösliche Säure ab. Durch Umwandlung in die Natronsalze und Trennung derselben nach der oben beschriebenen Methode erhält man die einheitlichen Säuren. Die Ausbeute an der neuen β-Naphtylaminmonosulfosäure III. beträgt hierbei 68 bis 70 Proc.

Zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidonaphtalindisulfosäuren werden nach L. Freund in St. Ludwig (D. R. P. Nr. 27 346) 20 Kilogrm. Naphtalin mit 100 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden auf 160 bis 200° erhitzt; hierauf lässt man erkalten und trägt unter Vermeidung zu grosser Temperaturerhöhung 40 Kilogr. Salpetersäure von 50 Proc. oder die entsprechende Menge eines Nitrates ein. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Reactionsmasse in 200 Liter Wasser eingetragen und mit Eisenfeilspänen reducirt. Durch Behandeln mit Kalkmilch erhält man die Kalksalze der Amidonaphtalindisulfosäuren, welche durch Eindampfen concentrirt und dann verwendet werden können. Oder 33 Kilogrm. naphtalindisulfosaures Natron werden in 50 Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure gelöst und 25 Kilogrm. Salpetersäure oder die entsprechende Menge eines Nitrates langsam eingetragen. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe, wie oben angegeben. — Die Diazoverbindungen der so hergestellten Amidonaphtalindisulfosäuren verbinden sich sehr leicht mit Phenolen, Oxyphenolen, deren Aethern, Homologen und Sulfosäuren, mit primären, secundären und tertiären aromatischen Basen, deren Homologen und Sulfosäuren, ferner mit Amidoazoverbindungen, deren Homologen und Sulfosäuren. Ferner verbindet sich die Amidonaphtalindisulfosäure mit den Diazoverbindungen des Anilins, dessen Homologen und Sulfosäuren, mit den Diazoverbindungen des α- und β-Naphtylamins, dessen Homologen und Sulfosäuren, mit den Diazoverbindungen des Amidoazobenzols, dessen Homologen und Sulfosäuren. Alle diese Azoverbindungen sind Farbstoffe, welche in Wasser leicht löslich sind. — Eine Lösung von 30 Kilogrm. der nach oben beschriebenem Verfahren hergestellten Amidonaphtalindisulfosäure in 300 Liter Wasser wird z. B. mittels 6,9 Kilogrm. Natriumnitrit in die Diazoverbindung übergeführt, um sie in eine mit Eis gekühlte alkalische Lösung von 9,4 Kilogrm. Phenol in 100 Liter Wasser einlaufen zu lassen. Der Farbstoff ist gelborange und wird ausgesalzen. Wenn man das Phenol ersetzt durch 10,5 Kilogrm. Anisol oder 12,5 Kilogrm. Orcin, 11 Kilogrm. Resorcin, 20 Kilogrm. Benzylresorcin, so erhält man Farbstoffe von Rothorange bis Braunorange. Ponceaurothe Farbstoffe erhält man aus obiger Menge der Diazoverbindung mit 14,4 Kilogrm. Naphtol, 17,2 Kilogrm. Naphtoläthyläther, 22,4 Kilogrm. Naphtolsulfosäure, 30,4 Kilogrm. Naphtoldisulfosäure, 16 Kilogrm. Dioxynaphtalin. — Oder man lässt die oben angegebeneMenge der Diazoverbindung in die salzsaure Lösung einer der nachstehend angegebenen Basen einlaufen (vor dem Aussalzen wird alkalisch gemacht): 9,3 Kilogrm. Anilin, 10,5 Kilogrm.

Toluidin, 11,7 Kilogrm. Xylidin, 17,2 Kilogrm. Sulfanilsäure, 18,6 Kilogrm. Xylidinsulfosäure, 18,0 Kilogrm. Amidoazobenzol, 26,0 Kilogrm. Amidoazobenzolmonosulfosäure oder 34,0 Kilogrm. Amidoazobenzoldisulfosäure. Diese Verbindungen ergeben bordeauxrothe bis violette Farbstoffe; oder in 14,3 Kilogrm. α-Naphtylamin, 14,3 Kilogrm. β-Naphtylamin, 30,3 Kilogrm. Amidonaphtalindisulfosäure, 12,1 Kilogrm. Dimethylanilin, 12,1 Kilogrm. Monoäthylanilin, 15,9 Kilogrm. Diphenylamin, oder 23,9 Kilogrm. Diphenylaminsulfosäure; diese Verbindungen ergeben gelbbraune bis rothbraune Farbstoffe. — In eine alkalisch gehaltene Lösung von 30 Kilogrm. Amidonaphtalindisulfosäure in 300 Liter Wasser lässt man langsam die Diazoverbindungen nachstehender Stoffe einfliessen; der Farbstoff entwickelt sich sofort oder erst beim Ansäuern mit Essigsäure. Diese Farbstoffe stimmen im wesentlichen überein mit den schon angegebenen aus Diazonaphtalindisulfosäure und denselben Basen: Man verwendet die Diazoverbindung von: 9,3 Kilogrm. Anilin, 10,5 Kilogrm. Toluidin, 11,7 Kilogrm. Xylidin, 17,2 Kilogrm. Sulfanilsäure, 18,6 Kilogrm. Xylidinsulfosäure, 18,0 Kilogrm. Amidoazobenzol, 26,0 Kilogrm. Amidoazobenzolmonosulfosäure, 34,0 Kilogrm. Amidoazobenzoldisulfosäure, 14,3 Kilogrm. α- und β-Naphtylamin, oder 30,3 Kilogrm. Amidonaphtalindisulfosäure. — Die Diazonaphtalindisulfosäure geht beim Erhitzen in wässeriger Lösung in eine Naphtoldisulfosäure über. Diese liefert orange, ponceaurothe bis bordeauxrothe Farbstoffe mit den Diazoverbindungen des Anilins, dessen Homologen und Sulfosäuren, des Amidoazobenzols, dessen Homologen und Sulfosäuren, des α- und β-Naphtylamins und dessen Sulfosäuren.

H. Schultz[1]) hat beobachtet, dass die α-Monosulfosäure des β-Naphtols mit Diazoxylol zu einem Azofarbstoff zusammentritt, wenn man mit sehr concentrirten Lösungen arbeitet. Die so erhaltene Xylol-azo-β-naphtolsufosäure bildet rothe Nadeln, welche sich, wie die isomere Verbindung, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auflösen. Die Färbung, welche der Farbstoff der Wolle ertheilt, ist etwas gelber als der mit dem isomeren Farbstoff aus der Säure von Schäffer erzielte Ton. Ein eigenthümliches Verhalten gegen diejenige β-Naphtoldisulfosäure, deren Natriumsalz in Alkohol unlöslich ist (sogenannte Disulfosäure R), zeigt das aus Benzidin entstehende Tetrazodiphenyl. Wird 1 Mol. eines Tetrazodiphenylsalzes mit einer alkalischen Lösung von 1 Mol. der erwähnten β-Naphtoldisulfosäure zusammen gebracht, so entsteht ein rother Farbstoff. Lässt man 1 Mol. Tetrazodiphenyl auf eine kalte verdünnte alkalische Lösung von 2 Mol. obiger β-Naphtoldisulfosäure einwirken, so entsteht ebenfalls ein rother Farbstoff, der sich mit Kochsalz aussalzen lässt. Das Filtrat enthält sodann 1 Mol. unveränderte β-Naphtoldisulfosäure. Erwärmt man jedoch die aus 1 Mol. der Diazoverbindung und 2 Mol. der Sulfosäure erhaltene Lösung, so entsteht ein blauer Farbstoff, der

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 461.

auf Zusatz von Kochsalz ausfällt. — Ganz ähnlich wie das Benzidin verhalten sich einige andere Diparaamine der Diphenylreihe; sie liefern mit der β-Naphtoldisulfosäure R Azoverbindungen, deren Lösungen violett oder blau gefärbt sind.

Zur Herstellung von Azofarbstoffen aus Tetrazodiphenyl werden nach P. Böttiger in Lodz (D. R. P. Nr. 28 753) Tetrazodiphenylsalze in wässerigen Lösungen mit Salzen des α- oder β-Naphtylamins oder mit Salzen der verschiedenen Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins zusammengebracht. Statt wässerige Lösungen von Naphtylaminsalzen anzuwenden, kann man auch alkoholische Lösungen von α- oder β-Naphtylamin oder in Wasser fein vertheiltes α- oder β-Naphtylamin oder in Wasser fein vertheilte Salze des α- oder β-Naphtylamins verwenden. Durch Verbindung von Tetrazodiphenyl mit den beiden Naphtylaminen erhält man in Wasser unlösliche, in Spiritus lösliche Farbstoffe, welche sich durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid oder -Monochlorhydrin leicht in ihre bezüglichen Mono- und Disulfosäuren überführen lassen, deren Alkalisalze wasserlösliche gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe bilden. Bei Anwendung von α-Naphtylamin erhält man rothe Farbstoffe, während β-Naphtylamin mit Tetrazodiphenyl mehr gelbrothe Farbstoffe liefert. Vereinigt man Tetrazodiphenyl mit den Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins, so erhält man Verbindungen, welche sich in säurefreiem Wasser lösen und deren Alkalisalze ebenfalls gelbrothe bis blaurothe Farbstoffe sind. — Zur Darstellung dieser letzten Verbindungen lässt man die wässerige Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes in eine alkalische wässerige Lösung eines Salzes der α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren einlaufen, wobei man die letztere Lösung stets alkalisch hält und wobei unmittelbar alkalische Lösungen der neuen Farbstoffe entstehen, oder man gibt die wässerige Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes zu in Wasser fein vertheilter oder in Alkohol gelöster α- oder β-Naphtylaminsulfosäure. Die Bildung dieser neuen Farbstoffe verläuft jedoch dann am glattesten, wenn man die Lösung eines Tetrazodiphenylsalzes der verschiedenen Sulfosäuren des α- oder β-Naphtylamins einlaufen lässt, welcher man so viel essigsaures Natron zugesetzt hat, dass nach dem Vereinigen der beiden Lösungen keine freie starke Säure, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, sondern nur etwas freie Essigsäure vorhanden ist. — Die neuen Farbstoffe entstehen durch Zusammentritt je eines Mol. Tetrazodiphenyl mit 2 Mol. α- oder β-Naphtylaminsulfosäure nach der Gleichung:

$$(C_6H_4N.N.Cl)_2 + 2C_{10}H_7NH_2.HCl = 2HCl + (C_6H_4N.NC_{10}H_6NH_2.HCl)_2$$

oder:

$$(C_6H_4N.N.Cl)_2 + 2C_{10}H_6SO_3NaNH_2 = 2NaCl + (C_6H_4N.N.C_{10}H_5SO_3H.NH_2)_2.$$

Die Salze des Tetrazodiphenyls entstehen bekanntlich durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf die Salze des Benzidins. Es werden z. B. 25,7 Kilogrm. salzsaures Benzidin oder 28,2 Kilogrm. schwefel-

saures Benzidin oder eine äquivalente Menge eines andern Benzidinsalzes unter Zusatz von 30 Kilogrm. Salzsäure von 201° B. in 500 Liter Wasser fein vertheilt; hierauf wird unter kräftigem Rühren langsam und in kleinen Posten eine Lösung von 13,8 Kilogrm. 100procentiges Natriumnitrit in 150 Liter Wasser hinzugesetzt. Es ist zweckmässig, die zu diazotirenden Benzidinsalze nicht getrocknet, sondern möglichst in feuchtem Zustande als Paste anzuwenden, da getrocknete Benzidinsalze sich schwer und langsam diazotiren. Das Benzidinsalz löst sich auf und es entsteht eine Lösung von Tetrazodiphenylchlorid. Diese Lösung lässt man in eine Lösung von 36,5 Kilogrm. salzsaurem α-Naphtylamin in 2000 Liter Wasser unter Umrühren einlaufen. Es entsteht sofort ein Niederschlag, welcher nach mehrstündigem Stehen, mechanisch von der Lauge getrennt, ausgewaschen und getrocknet wird. Zum Zwecke der Ueberführung des so erhaltenen spirituslöslichen Farbstoffes in seine Monosulfosäure rührt man z. B. 25 Kilogrm. desselben, fein gemahlen und gesiebt, unter Abkühlung in 75 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt langsam ein und erwärmt dann so lange auf 30°, bis eine herausgenommene Probe der Schmelze in ammoniakalischem Wasser klar und vollständig löslich ist. Dann wird die Masse in etwa 1000 Liter kaltes Wasser eingerührt; die entstandene Sulfosäure scheidet sich als Niederschlag ab, wird mechanisch von der Lauge getrennt und in bekannter Weise in das Natron- oder Ammoniaksalz übergeführt. — Zur Darstellung einer Disulfosäure der aus Tetrazodiphenyl und α-Naphtylamin entstehenden Verbindung rührt man ebenfalls z. B. 25 Kilogrm. desselben in 75 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt unter Abkühlen ein, setzt dann noch 75 Kilogrm. rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt zu und erhitzt etwa 1 Stunde lang auf 50 bis 60°. Die Schmelze giesst man dann in etwa 3000 Liter Wasser, bringt zum Kochen, sättigt mit Kalkmilch, filtrirt und zersetzt das im Filtrate enthaltene Kalksalz der Disulfosäure durch kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak. Man erhält so Lösungen des Natron- oder Ammoniaksalzes der Disulfosäure des α-Amidonaphtalintetrazodiphenyls, welche man entweder, nachdem dieselben vom ausgeschiedenen kohlensauren Kalke mechanisch getrennt wurden, zur Trockne bringt, oder aus derselben in üblicher Weise durch Eindampfen und Aussalzen mit Kochsalz die darin enthaltenen Salze gewinnt. In gleicher Weise werden 25,7 Kilogrm. salzsaures Benzidin diazodirt, die entstehende Lösung von Tetrazodiphenylchlorid wird in eine Lösung von 55 Kilogrm. naphtionsaurem Natron, sowie von 12 Kilogrm. essigsaurem Natron in 1000 Liter Wasser unter starkem Rühren langsam einlaufen gelassen. Nach etwa 12stündigem Stehen wird der entstandene Farbstoffbrei, mechanisch von der Lauge getrennt, in üblicher Weise in das Natron- oder Ammoniaksalz verwandelt und getrocknet. Der so erhaltene neue Farbstoff f ä r b t W o l l e und B a u m w o l l e, letztere auch ohne Anwendung von Beizen, echt r o t h.

Zur Herstellung eines rothen Farbstoffes aus α-Diazonaphtalinmonosulfosäure und der α-Monosulfosäure des β-Naphtols werden nach Angabe der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 20402) 22,3 Kilogrm. α-Naphtylaminmonosulfosäure in 500 Liter Wasser und 25 Kilogrm. Salzsäure suspendirt und durch allmählichen Zusatz von 7 Kilogrm. Natriumnitrit in die α-Diazonaphtalinmonosulfosäure übergeführt. Nach mehrstündigem Stehen lässt man die Flüssigkeit in eine bis zum Schluss schwach alkalisch zu haltende Lösung von 50 Kilogrm. α-monosulfosaurem, aus Spiritus krystallisirtem Natronsalz des β-Naphtols in 200 Liter Wasser einlaufen. Es bildet sich sofort eine tiefrothe Farblösung, aus welcher durch Salz der Farbstoff gefällt wird; derselbe wird durch wiederholtes Umlösen und Aussalzen gereinigt. Der so erhaltene Farbstoff färbt Wolle und Seide echt scharlachroth. — Zur Herstellung brauner Farbstoffe (D. R. P. Nr. 20000) werden 50 Kilogrm. amidoazobenzolsulfosaures Natron in 1000 Liter Wasser gelöst und durch Zusatz von 50 Kilogrm. Salzsäure und 10 Kilogrm. salpetrigsaurem Natron diazotirt. Die entstandene Diazoazobenzolsulfosäure giesst man nach längerem Stehen in eine Lösung von 21 Kilogrm. Naphtylamin (α oder β) und 50 Kilogrm. Salzsäure in 1000 Liter Wasser ein. Der sich sofort niederschlagende braune Farbstoff wird auf Filtern gesammelt, in das Ammoniak- oder Natronsalz übergeführt und getrocknet (vgl. J. 1882. 574).

L. Vignon in Lyon (Engl. P. 1883 Nr. 5515) will gelbe, orange, rothe und violette Azofarbstoffe durch Einwirkung diazotirter Amine oder ihrer Sulfosäuren auf die verschiedenen α-Naphtolsulfosäuren herstellen.

Nach R. Meldola[1]) gibt Diazoparanitrobenzol mit Dimethylanilin eine krystallisirende Verbindung, welche bei der Reduction mittels Schwefelammonium zu p-Amidobenzolazodimethylanilin, $H_2N.C_6H_4.N.N.C_6H_4N(CH_3)_2$, wird. Letztere, in ihren Salzen sehr beständige Base, gibt, mit einer Spur Salpetrigsäure in starker Verdünnung der Luft ausgesetzt und dann mit Ammoniak neutralisirt, eine schöne blaue Farbe und ist als Reagens auf Salpetrigsäure dem Metaphenylendiamin vorzuziehen. Bei vollständiger Reduction mittels Zink und Salzsäure geht die Base in Dimethlparaphenylendiamin über. Die Diazoverbindung der Base vereinigt sich mit Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol.

J. H. Stebbins[2]) untersuchte die Spektren der Azofarbstoffe.

Die Lassaigne'sche Methode der Stickstoffprüfung organischer Stoffe mittels Kalium gilt gewöhnlich als eine allgemein anwendbare. Nach C. Gräbe[3]) versagt sie aber bei einigen Azofarbstoffen.

---

1) Journ. Chem. Soc. 1883 S. 425; 1884 S. 106.
2) Journ. Americ. Chem. Soc. 6 S. 149.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1178.

5. Naphtalinfarbstoffe. R. Flessa[1]) löste zur Gewinnung von Pentabromnaphtol, $C_{10}H_2Br_5.OH$, in einem grossen Ueberschusse von mit concentrirter Schwefelsäure getrocknetem Brom unter guter Kühlung 2 bis 3 Grm. Aluminium auf, welches in kleinen Stückchen eingetragen wurde, da Aluminium und Brom nach kurzer Berührung unter lebhafter Feuererscheinung und unter Funkensprühen auf einander wirken. In den auf 0° gekühlten Kolben brachte Flessa nun nach und nach in kleinen Portionen 10 Grm. β-Naphtol. Die Reaction geht anfangs so heftig vor sich, dass grosse Bromverluste nur bei sehr guter Kühlung vermieden werden können. Bromwasserstoff entweicht in Strömen. Nach einiger Zeit findet beim Eintragen neuer Mengen Naphtol nur noch geringe Reaction statt, indem der Kolbeninhalt zusammenbackt und fest zu werden beginnt; durch starkes Schütteln und Zufügen von weiterem Brom bleibt jedoch das Reactionsprodukt in einem breiigen Zustande und wird so die Einwirkung eine gleichmässige und vollständige. Als bei 0° keine weitere Entwickelung von Bromwasserstoff mehr zu bemerken war, erwärmte Flessa auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der von Neuem eingetretenen Bromwasserstoffentwickelung. Im Kolben blieb nach dem Verjagen des überschüssigen Bromes eine braun gefärbte, harte Masse zurück, welche nach mehrmaligem Ausziehen mit warmer, concentrirter Salzsäure, wodurch das vorhandene Aluminium entfernt wurde, eine hellgelbe Farbe annahm. Das Reactionsprodukt wurde mit kaltem Benzol oder Toluol ausgezogen, wodurch der grösste Theil der färbenden Bestandtheile entfernt wurde, alsdann der Rückstand in Phenol gelöst und mit überschüssigem Aether gefällt. Das so erhaltene Pentabromnaphtol schmilzt bei 237°. Erhitzt man Pentabromnaphtol mit Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. und löst nach dem Auswaschen in heissem Benzol, so fällt durch Zusatz von wenig Petroläther eine harzige Masse, dann aus dem Filtrate durch mehr Benzin reines zinnoberrothes Tetrabromnaphtochinon, $C_{10}H_2Br_4O_2$. Durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure auf 150° bildet sich Tribromphtalsäure, $C_6HBr_3(COOH)_2$. Dasselbe schmilzt bei 190° und geht bei höherer Temperatur in Anhydrid, $C_6HBr(CO)_2O$, über, welches bei 157° schmilzt. Durch Zusammenschmelzen von Tribromphtalsäureanhydrid mit Resorcin entsteht eine Verbindung, welche in den chemischen und physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Fluoresceïn zeigt, auch durch Brom in einen schönen Farbstoff, offenbar in ein höher gebromtes Eosin, übergeht. Durch direkte Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Aluminiumbromid auf Phtalsäureanhydrid entstehen nur geringe Mengen von gebromten Säuren.

Nach Angabe der Farbfabrik vorm. Brönner in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 26 938) entstehen aus dem bei der β-Naphtolfabrikation als Nebenprodukt erhaltenen β-Dinaphtyläther, $C_{20}H_{14}O$, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, Anhydrid, Pyrosulfat u. dgl.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1479.

bei höherer Temperatur Sulfosäuren des β-Naphtoles, z. B.: β-$C_{20}H_{14}O + 4H_2SO_4 = 2\beta$-$C_{10}H_5OH(SO_3H)_2 + 3H_2O$. Man erwärmt z. B. 1 Th. β-Dinaphtyläther mit 2 bis 3 Th. concentrirter Schwefelsäure von 66° auf 90 bis 100° so lange, bis eine Probe der Schmelze in Wasser klar löslich ist. Um β-Naphtoldisulfosäuren darzustellen, erwärmt man 1 Th. β-Dinaphtyläther mit 3 Th. Vitriolöl von etwa 10 Proc. Anhydridgehalt auf 110 bis 120° während einer Zeitdauer von 5 bis 6 Stunden. Die β-Naphtoltrisulfosäuren erhält man, indem man zuerst 1 Th. β-Dinaphtyläther mit 3 Th. Vitriolöl von etwa 10 Proc. Anhydridgehalt während 5 bis 6 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt, nun noch 2 Th. rauchende Schwefelsäure von 45 Proc. Anhydridgehalt zugibt und weitere 3 bis 4 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Die auf diese Weise erhaltenen β-Naphtolsulfosäuren lassen sich in gleicher Weise wie die aus β-Naphtol direkt erzeugten auf Farbstoff weiter verarbeiten (S. 597).

Nach Angabe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Comp. in Elberfeld (D. R. P. Nr. 26 231 und 26 673) kommt neben den Salzen der beiden Monosulfosäuren des β-Naphtols eine dieselben verunreinigende dritte Verbindung vor, welche wahrscheinlich ebenfalls eine Sulfosäure des β-Naphtols ist und, wie die bereits bekannte Schäffer'sche Monosulfosäure, mit sehr vielen Diazoverbindungen leichter sich vereinigt als die früher beschriebene α-Monosulfosäure. Man bedient sich daher solcher Diazoverbindungen zu der gewünschten Trennung, namentlich des Diazobenzols, Diazotoluols, Diazoxylols, Diazonaphtalins o. dgl. Man stellt für eine gegebene wässerige Lösung der beiden gemischten Salze, wie solche nach dem früher beschriebenen Verfahren dargestellt ist, durch einen Vorversuch fest, wie viel von der gedachten Diazoverbindung erforderlich ist, um den verunreinigenden fremden Körper, der zuerst angegriffen wird, und die Schäffer'sche Monosulfosäure auszufällen. Der Vorversuch ist z. B. beendet, wenn das Filtrat des ausgesalzenen Farbstoffes mit Diazoazobenzolmonosulfosäure das reine Croceïnscharlach ergibt. Man kann naturgemäss auch zuerst lediglich die verunreinigenden Stoffe ausfällen, welche noch vor der Schäffer'schen Säure gebunden werden; dieselben fallen in Form eines schwer löslichen Niederschlages aus und werden durch Filtriren getrennt. Dieser in heissem Wasser leicht lösliche Niederschlag kann als blauer Farbstoff nutzbar gemacht werden. Es erübrigt dann der Zusatz der für die Schäffer'sche Monosulfosäure erforderlichen Menge der Diazoverbindung. Fällt man nunmehr den durch die Diazoverbindung und die Schäffer'sche Säure gebildeten Farbstoff in bekannter Weise, z. B. durch Salzwasser aus, und trennt ihn mechanisch, so bleibt in der Lauge das Salz und die früher beschriebene α-Monosulfosäure zurück (s. S. 590). Um die Trennung der beiden isomeren Naphtolmonosulfosäuren durch Wasser zu bewirken, wird das durch die rasche und bei mässiger Temperatur erfolgende Sulfonirung aus Naphtol und Schwefelsäure erzeugte Gemisch in 10 Th. kaltes Wasser eingerührt, mit ätzenden oder kohlensauren Erdalkalien, z. B. Kalk, Baryt o. dgl.,

neutralisirt, gekocht und heiss filtrirt. Das Filtrat wird hierauf so lange eingedampft, als sich Salz der Schäffer'schen Sulfosäure in Form eines Niederschlages abscheidet, welcher alsdann durch Filtration von dem in Lösung bleibenden, noch nicht ganz reinen Salze der neuen α-Monosulfosäure des β-Naphtols getrennt wird. In dieser Weise können bis $^4/_5$ der vorhandenen Schäffer'schen Monosulfosäure abgeschieden werden. — Nach einem zweiten Verfahren wird die genannte Naphtolsulfosäureschmelze mit 2 Th. Wasser verdünnt und mit kohlensauren Alkalien, namentlich Soda oder Potasche, beide am besten in fester Form, in der Kälte neutralisirt. Wenn Neutralisation eingetreten ist, haben sich $^4/_5$ bis $^5/_6$ der Schäffer'schen Sulfosäure als Alkalisalz in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages abgeschieden und werden ohne weiteres von dem in Lösung bleibenden neuen Sulfosalze mechanisch getrennt. Man kann ferner die Naphtolsulfosäureschmelze mit 3 Th. Wasser und etwa $^2/_3$ derjenigen Menge von kaustischem Alkali versetzen, welche nöthig wäre, um das Ganze neutral zu machen. Beim Erkalten scheiden sich etwa $^4/_5$ der Schäffer'schen Sulfosäure als saures Alkalisalz aus. Das Filtrat enthält die neue α-Säure neben wenig Schäffer'scher Monosulfosäure und geringen Verunreinigungen. Die so von der Schäffer'schen Monosulfosäure zum grössten Theile befreiten Filtrate sind unmittelbar zur Darstellung von Azofarbstoffen geeignet. Es können jedoch auch diese Farben, bevor sie in den Handel gebracht werden, von den geringen Mengen der sie ein wenig verschlechternden, aus der Schäffer'schen Monosulfosäure gebildeten Farbstoffe befreit werden.

Die Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Gans u. Comp. in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 28065 u. 28901), löst 27,5 Kilogrm. nitroso-β-naphtolmonosulfosaures Natrium in 100 Liter Wasser und fügt nach dem Erkalten unter Umrühren 20 Liter einer 5 Kilogrm. Fe_2Cl_6 haltigen Eisenchloridlösung hinzu. Die zuvor gelbbraune Lösung färbt sich dunkelbraun und schliesslich tief braunschwarz. Nach mehrstündigem Stehen fällt man das überschüssige Eisen mit Alkali aus. Die filtrirte, rein grün gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft. Um den grünen Farbstoff rein zu erhalten, kann man denselben aus verdünntem Alkohol krystallisiren, oder die wässerige alkalische Lösung mit Bleisalzlösung niederschlagen, wodurch der Farbstoff in Form eines unlöslichen basischen Bleisalzes erhalten wird, welches, nachdem es durch Auswaschen gereinigt ist, mit kohlensauren oder schwefelsauren Alkalien oder mit verdünnter Schwefelsäure in das Alkalisalz oder in die freie Säure übergeführt wird. — Anstatt der Schäffer'schen Monosulfosäure können alle anderen Naphtolsulfosäuren verwendet werden, mit Ausnahme der β-Naphtol-α-Monosulfosäure und der β-Naphtol-γ-Disulfosäure. Der gelblichgrüne Farbstoff, welcher aus der α-Naphtolmonosulfosäure entsteht, die der schwer löslichen α-Naphtylaminsulfosäure entspricht, zeichnet sich durch geringere Löslichkeit und durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. — Ersetzt man in dem obigen Verfahren das Eisenchlorid durch äquivalente Mengen eines Kobaltsalzes, so erhält

man entsprechende braune, durch Nickelsalze gelbe Farbstoffe. — Alle diese Farbstoffe gehören einer bisher unbekannten Klasse von organischen Metall haltigen Verbindungen an; dieselben färben in angesäuerter Lösung Wolle und Seide lichtecht. Zusatz von viel überschüssiger Säure bringt die Farbe zum Verschwinden; dieselbe kommt jedoch bei Neutralisation wieder zum Vorscheine. — Diese Farbstoffe entstehen auch direkt auf der Faser oder auf dem zu färbenden Material, wenn man dem saueren Färbebad das betreffende Metallsalz und die Nitrosonaphtolsulfosäure zuführt. Auch hat es sich als vortheilhaft erwiesen, bei dem Färben mit den beschriebenen Farbstoffen dem angesäuerten Färbebad kleine Mengen eines Salzes desjenigen Metalles zuzusetzen, welches zur Bildung des betreffenden Farbstoffes verwendet wurde; für Grün ist hierzu Eisenvitriol besonders geeignet.

Während bei dem bisherigen Verfahren, die Hydroxylgruppe der Naphtylverbindungen der β-Reihe in die Amidogruppe überzuführen, ein Druck von 30 bis 40 Atm. erforderlich war, vermeidet dies L. Landshoff in Berlin (D. R. P. Nr. 27378) durch folgendes Verfahren. Die Alkalisalze der β-Naphtolsulfosäuren werden etwa 12 Stunden lang auf 200 bis 250° erhitzt, während ein langsamer Strom Ammoniakgas durchgeleitet wird. Die Umsetzung geht nach der Formel vor sich:

$$C_{10}H_6.HO.SO_3M + NH_3 = C_{10}H_6.NH_2.SO_3M + H_2O \quad \text{oder}$$
$$C_{10}H_5.OH.(SO_3M)_2 + NH_3 = C_{10}H_5.NH_2.(SO_3M)_2 + H_2O \quad \text{oder}$$
$$C_{10}H_4.OH.(SO_3M)_3 + NH_3 = C_{10}H_4.NH_2.(SO_3M)_3 + H_2O.$$

Das Verfahren lässt sich ganz allgemein auf alle bisher bekannten β-Naphtholsulfosäuren anwenden. Die entstandenen β-naphtylaminsulfosauren Salze geben, in bekannter Weise diazotirt, mit Aminen, Phenolen, Oxyphenolen, Naphtolen bezieh. deren Aethern und Sulfosäuren combinirt, eine Reihe von Farbstoffen, welche sich in der Phenolreihe zwischen gelb, orange und braun, in der α-Naphtolreihe zwischen roth und blauviolett, in der β-Naphtolreihe zwischen gelborange und rothorange bewegen.

Nach J. Levinstein in Manchester (Engl. P. 1882 Nr. 5692 u. 1883 Nr. 706) wird α-Naphtol in die Disulfosäure, diese mit Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung übergeführt, welche mit verdünnter Salpetersäure behandelt einen leuchtendgelben Farbstoff liefert. — Die Monosulfosäure des β-Naphtols, deren Calciumverbindung leicht löslich ist, gibt rothe Azofarbstoffe, das schwer lösliche Salz wird mit Schwefelsäure erhitzt, bis es mit Diazonaphtalinsulfosäure einen blaurothen Farbstoff gibt.

Nach R. Meldola[1]) wirkt das bei 111° schmelzende Dibromnaphtol in der Hitze als Oxydationsmittel, gibt daher mit Diphenylamin ein Diphenylaminblau, mit dem Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Diphenylamin aber Diphenylamingrün (Viridin), und mit Anilin, p-Toluidin und β-Naphtylamin orangegelbe Basen. Aus

1) Chemic. News 47 S. 27.

α-Naphtylamin sowie Cumidin entsteht ein magentaähnliches Roth, aus Resorcin ein Rothbraun, Monobrom-α-Naphtol und α-Naphtylamin geben ein schönes Roth u. s. w.

Thiophtalsäureanhydrid, $C_6H_4.CO.CS.O$, erhält man nach C. Gräbe und B. Zschokke[1]), wenn man Phtalylchlorid in eine Lösung von Natriumsulfhydrat tropft, dann mit Salzsäure übersättigt. 8 Grm. Thiophtalsäureanhydrid und 11 Grm. Resorcin wurden in der Kälte mit 30 Kubikcentim. concentrirter Schwefelsäure zusammen gerieben und einige Zeit sich selbst überlassen, wobei die Masse sich bräunt. Man wärmt auf dem Wasserbad; bei 30 bis 40° wird die ganze Masse schwarz und fest, dann bei weiterem Erwärmen weich und schliesslich rothbraun und dünnflüssig. Es wurde während 4 bis 5 Stunden erwärmt. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, dann in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt. Zum Entfernen der noch beigemengten Thiophtalsäure wurde wiederholt mit Chloroform ausgezogen. Das Thiofluresceïn ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. Benzol und Chloroform lösen es nicht. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe und intensiv dunkelgrüner Fluorescenz. Die Färbung der alkalischen Lösungen ist etwas weniger gelblich als die des gewöhnlichen Eosins. In Eisessig gelöst und mit Brom behandelt, bildet sich ein geschwefeltes Eosin, dessen Salze Seide färben. Der Farbenton ist röther wie der des gewöhnlichen Eosins.

F. Grässler in Cannstadt (D. R. P. Nr. 27 274) bespricht die Verwerthung Anilin haltiger Abwasser. Nach einem der vorgeschlagenen Verfahren werden die Flüssigkeiten mit einer verdünnten Nitritlösung versetzt, bis Jodkaliumstärke blau wird, dann so lange mit verdünnter β-Naphtollösung als ein orangefarbiger Niederschlag von β-Naphtolazobenzol, $C_6H_5.N_2.\beta C_{10}H_6OH$, erfolgt. Ersetzt man das β-Naphtol durch α-Naphtol, so ist der unter den gleichen Bedingungen durch Säurezusatz erhaltene Niederschlag von tiefbrauner Farbe; in beiden Fällen findet auch bei einem Minimalgehalte von Anilin in den Abwassern quantitative Abscheidung statt. Wenn man das β-Naphtol durch Phenol in molekularem Verhältnisse ersetzt, so erfolgt unter Bildung des bekannten Oxyazobenzols die Abscheidung des Anilins durch Ansäuren der Flüssigkeit, wenigstens zum weit grössten Theile; ebenso wenn man statt der Naphtole ihre (Schäffer'schen) Monosulfosäuren verwendet. Das β-Naphtolazobenzol lässt sich ausserdem durch gelindes Erwärmen mit 4 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure, noch leichter mit einem Gemische von 3 Th. davon und 1 Th. rauchender Schwefelsäure ohne Weiterzersetzung sulfoniren; man erhält so bei der üblichen Weiterbehandlung ebenfalls die wasserlöslichen Natriumsalze, welche, was die β-Verbindung betrifft, als billiger Ersatz des aus Sulfanilsäure dargestellten Orange II des Handels in manchen Fällen dienen, während die

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1175.

so erhaltene α-Verbindung sich von dem Orange I technisch in so fern unterscheidet, als dieselbe eine kastanienbraune, durch Alkalien etwas in's Violette ziehende Färbung ergibt, gegenüber dem viel helleren Orange des sogen. Orange I [1]).

6. Anthracenfarbstoffe. Beim Erwärmen von Anthramin mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure entsteht nach C. Gräbe [2]) das bei 170° schmelzende Anthrachinolin, welches gelbe Salze bildet und deren Lösungen eine lebhaft grüne Fluorescenz besitzen. Durch Oxydation mit Chromsäure erhielt er dasselbe Chinon des Anthrachinolins, welches er aus Alizarinblau erhalten hatte. Anscheinend ist diese synthetische Bildung des Anthrachinolins die beste Herstellungsmethode derselben.

Nach W. Majert in Heidelberg (D. R. P. Nr. 26197) lassen sich aus den Nitro- und Amidoabkömmlingen des Anthrachinons auf dieselbe Weise wie aus dem Nitrobenzol oder Anilin Chinolinabkömmlinge erhalten. Diese sämmtlichen, den Pyridin- oder Picolinrest enthaltenden Verbindungen sind ausgezeichnete gelbe Farbstoffe, welche in alkoholischer Lösung Wolle und Seide echt gelb färben. Um die Farbstoffe wasserlöslich zu machen, werden dieselben in Sulfosäuren verwandelt; letztere lassen sich auch erhalten, wenn man statt der Nitro- oder Amidoderivate des Anthrachinons deren Sulfosäuren in Reaction treten lässt. Zur Herstellung von Anthrachinonchinolin, $C_6H_4(CO)_2C_9H_5N$, werden 5 Th. Orthonitroanthrachinon, 3 Th. Glycerin und 15 Th. Salzsäure in einem emaillirten Autoclaven 6 Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird mit vielem Wasser ausgezogen und der Rückstand, welcher aus Anthrachinonchinolin und fremden Beimengungen besteht, mit Alkohol aufgenommen. Die Lösung wird filtrirt und durch Krystallisation der Farbstoff gereinigt. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäurechlorhydrin oder einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Metaphosphorsäure wird das Anthrachinonchinolin in eine Sulfosäure verwandelt. Dieselbe färbt Wolle und Seide direkt rein gelb. — Nach einem zweiten Verfahren werden 15 Th. Metamidoanthrachinon, 4 Th. Nitrobenzol und 25 Th. concentrirte Schwefelsäure allmählich mit 15 Th. Paraldehyd versetzt. Alsdann erhält man 6 Stunden lang in schwachem Sieden und verfährt mit dem durch Wasser ausgeschiedenen Anthrachinonchinaldin wie oben weiter. Der Farbstoff färbt Wolle und Seide aus alkoholischer, seine Sulfosäure aus wässeriger Lösung rein gelb. — Nach einem dritten Verfahren werden 5 Th. β-Amidoanthrachinonsulfosäure, 5 Th. Paraldehyd, 1 Th. Nitrobenzol und 7 Th. concentrirte Schwefelsäure unter Abkühlung gemischt und dann während 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisirt. Aus der filtrirten Lösung

---

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. 479.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 170.

wird das Natronsalz des Farbstoffes gefällt. Auch dieser Farbstoff färbt rein gelb mit einem Stiche ins Grün. Die sämmtlichen Abkömmlinge des Anthrachinons können durch die entsprechenden Abkömmlinge des Methylanthrachinons ersetzt werden. Die aus dem Methylanthrachinon sich bildenden Farbstoffe unterscheiden sich in ihrem Verhalten von den Anthrachinonfarbstoffen in keiner Weise. Während die von den Mononitro- und Monoamidoderivaten gebildeten Körper einen Chinolin- oder Chinaldinrest enthalten, sind in den aus den Binitro- oder Biamidoderivaten gebildeten Farbstoffen zwei Chinolin- oder Chinaldinreste durch zwei CO-Gruppen verbunden:

Anthrachinonchinaldin $= C_6H_4(CO)_2C_{10}H_7N$.
Anthrachinondichinolin $= C_9H_5N(CO)_2C_9H_5N$.
Anthrachinondichinaldin $= C_{10}H_7N(CO)_2C_{10}H_7N$.

Erhitzt man nach H. Engelsing in Witten (D. R. P. Nr. 26 432) 1 Th. Anthrachinonsulfosäure mit 2 Th. rauchender Salpetersäure und 3 bis 10 Th. Schwefelsäure, so steigt nach der Beendigung der Nitrirung die Temperatur und es entweicht unter heftigem Aufschäumen Schwefligsäure. Nach Beendigung des Schäumens erhält man das Gemisch noch 10 bis 15 Minuten auf 180 bis 185°. Durch Behandeln des Reactionsproduktes mit Alkohol kann man den gebildeten, leicht löslichen, rothen Farbstoff von dem schwer löslichen blauvioletten trennen. Der blauviolette Farbstoff ist leicht löslich in Wasser und bildet mit Basen blaue neutrale und basische Salze. Der rothe Farbstoff bildet rothe neutrale und blaue basische Salze. Beide Farbstoffe werden durch gebeizte Faserstoffe fixirt. — Beim vorsichtigen Erhitzen der Nitroanthrachinonsulfosäuren bezieh. ihrer Salze, ebenso der Disulfosäuren bezieh. deren Salze, auf 150 bis 180° findet ein lebhaftes Aufblähen der Masse statt, indem die schwach gelbe Färbung allmählich in eine tief schwarze Farbe übergeht. Nach 5 bis 10 Minuten langem Erhitzen auf genannter Temperatur ist die Umwandlung vollständig vor sich gegangen. Leichter noch gelingt dieselbe durch einen geringen Zusatz von Schwefelsäure, welcher jedoch den dritten Theil bis die Hälfte der in Anwendung gekommenen Nitroanthrachinonsulfosäuren nicht übersteigen darf, weil sich sonst auch noch nebenher rothe und violette Farbstoffe bilden würden. Sehr verdünnte Lösungen dieses schwarzen Farbstoffes haben einen Blaustich. In Alkohol, Aether, Eisessig u. dergl. ist er unlöslich, in Schwefelsäure löst er sich mit schwarzgrüner Farbe. Mit Basen verbindet er sich zu neutralen und basischen Salzen. Beide Salzverbindungen besitzen eine schwarze Farbe und sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser fast unlöslich. Die Faser gebeizter Stoffe fixirt die Farbe. — Um diese Farbstoffe, Oxyverbindungen der Anthrachinonabkömmlinge, in ätherartige Verbindungen überzuführen, ist es zweckmässig, dem Gemische des Farbstoffes mit Schwefelsäure gleich nach dem Erkalten den betreffenden Alkohol zuzusetzen und zwar am besten in einem Verhältnisse von 2 : 1. Man erhitzt dieses Gemisch in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler 1/2

bis 1 Stunde auf 90 bis 120°. Neutralisirt man darauf vorsichtig, so lassen sich die Aether durch Sublimation rein gewinnen, oder man kann dieselben auch durch Destillation mit Wasserdämpfen oder Alkohol in wässeriger oder alkoholischer Lösung erhalten. In ihren äusseren Eigenschaften sind der Methyläther und der Aethyläther von einander nicht zu unterscheiden. In trockenem Zustande stellen diese Aether ein braunes Pulver dar mit grünlichem Metallreflexe, in Alkohol lösen sie sich ziemlich leicht mit fast fuchsinrother Farbe auf. Die neutralen Salze der Aether sind in Wasser mit rother Farbe löslich, die basischen haben eine blaue Farbe und sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser unlöslich. — Durch mehrtägiges Erhitzen des Methyläthers bezieh. seiner Barytsalze mit etwas überschüssigem Aetzbaryt und Wasser erhält man, nachdem vorher durch Einleiten von Kohlensäure oder vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure aller Baryt ausgefällt ist, Vanillin. Wendet man anstatt des Methyläthers den Aethyläther an, so erhält man den Aethyläther des Dioxybenzaldehyds, welcher gleichen Geruch und gleiche Krystallformen und Farbe besitzt wie das Vanillin. Das Vanillin wird auch auf folgende Weise gewonnen: Man fällt aus den beschriebenen, durch Erhitzen von Schwefelsäure mit den Nitro- und Amidoanthrachinonen bezieh. deren Sulfosäuren erhaltenen rothen Massen, bestehend aus den rothen und violetten sowie schwarzen Farbstoffen und Schwefelsäure, mit einer wässerigen Lösung von Aetzbaryt die basischen Salze aus. In dieses kochende Gemisch lässt man, unter Ersatz des verdampften Wassers allmählich so viel Methylschwefelsäure eintröpfeln, dass die Schwefelsäure zur Fällung des Baryums aus der organischen Verbindung gerade hinreicht. Wendet man anstatt der Methylschwefelsäure die Aethylschwefelsäure an, so erhält man den Aethyläther des Dioxybenzaldehyds. Das Vanillin und der Aethyläther des Dioxybenzaldehyds lassen sich der wässerigen Lösung durch Aethyläther, Chloroform u. s. w. entziehen. — Das Vanillin wird ebenfalls erhalten, wenn man die basischen Barytsalze der oben beschriebenen Farbstoffe mit einer zur Umsetzung berechneten Menge Methylschwefelsäure in geschlossenen Röhren auf 150 bis 170° erhitzt. Bei Anwendung von Aethylschwefelsäure entsteht auch nach dieser Methode der Aethyläther des Dioxybenzaldehyds.

A. Claus[1]) und C. Liebermann[2]) untersuchten die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure und deren Abkömmlinge.

Zur Herstellung von Anthrachinoncarbonsäure werden nach C. Liebermann und G. Glock[3]) zu 1 Th. Methylanthrachinon in Eisessig allmählich 1,5 Th. Chromsäure, die man vorher mit Wasser zerfliessen lässt und dann mit etwas Eisessig verdünnt, zugegeben, hierauf wird etwa 3 Stunden im siedenden Wasserbade erwärmt. Die mit

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1276.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1279.
3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 888.

Wasser gefällte Masse kocht man zweckmässig mit verdünnter Schwefelsäure aus, um hartnäckig zurückgehaltenes Chromoxyd zu entfernen und trennt dann durch Ammoniak die Säure von dem in beträchtlichen Mengen gebildeten Anthrachinon. Mit Phosphorpentachlorid gibt die Säure Anthrachinoncarbonsäurechlorid, $C_{14}H_7O_2.COCl$. Vom Brom wird sie bis 200° nicht angegriffen, erst bei höherer Temperatur tritt schwache Bromwasserstoffentwicklung ein. In Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. löst sie sich unverändert. Dagegen wird ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. nitrirt. Die so erhaltene Mononitroanthrachinoncarbonsäure, $C_{14}H_6(NO_2)O_2.CO_2H$, krystallisirt aus Eisessig in kleinen Nadeln, schmilzt über 300° und gibt mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt einen violetten, den aus Nitroanthrachinon erhaltenen entsprechenden Farbstoff.

J. Lifschütz[1]) untersuchte die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Nitroanthrachinon. Das durch Behandlung von Diorthonitroanthrachinon mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene Produkt enthält 4 Farbstoffe, welche aus ihren alkalischen Lösungen auf Zusatz von Salzsäure in rothbraunen Flocken ausfallen. Sie lösen sich alle unverändert in concentrirter Schwefelsäure und sublimiren unter theilweiser Zersetzung in rothen und blauvioletten, dem Indigo ähnlichen Dämpfen, welche sich zu nadelförmigen Krystallen verdichten. Beim Erhitzen mit Zinkstaub geben sie alle Anthracen. Die Farbenbenennungen dieser Verbindungen beziehen sich auf die Farbe ihrer alkoholischen Lösungen, aus welchen man sie in krystallinischer Form erhält. Zur Trennung der einzelnen Farbstoffe wurde das pastenförmige Reactionsprodukt 2 bis 3 Mal mit 2procentiger Kalilauge ausgekocht. Der hierbei bleibende Rückstand besteht zum grössten Theil aus dem Farbstoff 2a. Die tiefblauviolette alkalische Lösung scheidet nach dem Erkalten einen voluminösen röthlichvioletten Niederschlag ab, der aus den in kaltem Wasser unlöslichen Alkalisalzen der Farbstoffe 2a und 2b besteht. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und das noch tiefviolett gefärbte Filtrat mit Salzsäure gefällt. Letzterer Niederschlag enthält die Farbstoffe 1a ($C_{28}H_{17}N_3O_9$) und 1b, aus deren Gemisch kalter Alkohol namentlich 1a auszieht. Zweckmässig verfährt man so, dass man mit unzureichenden Mengen heissen Alkohols behandelt, erkalten lässt und dann filtrirt. Der dunkle Rückstand besteht aus dem in Alkohol schwerer löslichen rothvioletten Farbstoff 1b ($_{28}H_{17}N_3O_{12}$). — Zur Trennung der Farbstoffe 2a ($C_{28}H_{18}N_4O_7$) und 2b ($C_{28}H_{17}N_3O_9$) wird die Gesammtmasse des in kaltem Alkali unlöslichen und des aus dem heissen Alkali beim Erkalten ausgefallenen Farbstoffes getrocknet, fein gepulvert und auf dem Wasserbade in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Durch Eintragen in viel Wasser fällt man, erhitzt zum Kochen, filtrirt nach dem Erkalten und wäscht mit Wasser aus. Die nicht getrocknete, pastenförmige Masse wird im Extractionsapparate mit einem

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 891 und 899.

Gemisch aus gleichen Theilen Benzol und Alkohol fast vollständig gelöst. Die tiefblauviolette Lösung hinterlässt beim Abdampfen eine aus kupferglänzenden Krusten bestehende krystallinische Masse, aus welcher sich durch nicht zu grosse Mengen Alkohol der Farbstoff 2b ausziehen lässt. Um den zurückgebliebenen Farbstoff 2a von 2b vollständig zu befreien, wäscht man den Rückstand auf dem Filter mit einem Gemisch von Aether und Alkohol. 100 Grm. Dinitroanthrachinon lieferten 20 bis 25 Grm. des rothen Farbstoffes 1a, 8 bis 10 Grm. des rothvioletten Farbstoffes 1b, 7 bis 8 Grm. des blauen Farbstoffes 2a und 3 bis 4 Grm. des rothen Farbstoffes 2b. Der Farbstoff 2a ist als das Anhydrid eines Diamidoanthrarufins zu betrachten, wie weitere Versuche ergaben, 1a als ein amidirtes Oxyanthrachinon.

Eine Lösung von Purpurin (aus Krapp) in Kalilauge, dem Lichte ausgesetzt, wird nach kurzer Zeit entfärbt. Ch. Dralle[1]) zeigt, dass hierbei Phtalsäure gebildet wird. Ebenso entsteht Phtalsäure bei der Oxydation des Purpurins in alkalischer Lösung mittels Ferrocyankalium (vgl. S. 521).

A. Scheurer[2]) gibt Beiträge zur Geschichte des Alizarinblau.

Nach R. Bourcart[3]) wird Anthragallol durch Erhitzen von Gallussäure und Benzoesäure oder von Pyrogallussäure und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhalten und ist ein Trioxyanthrachinon: $C_{14}H_8O_5$. Während jedoch die drei industriell verwendeten Purpurine, Krapppurpurin, Anthrapurpurin und Flavopurpurin, mit Thonerdebeizen Roth liefern, erzeugt das Anthragallol damit ein lebhaftes Braun. Concentrirte Eisenbeize färbt sich mit Anthragallol schwarz an, gemischte Eisenthonerdebeize flohfarben. Diese Farben sind von derselben Seifen- und Chlorbeständigkeit wie Alizarinfarben und würden in der Druckerei eine nützliche Anwendung finden, wenn nicht der zu hohe Herstellungspreis des Anthragallols hindernd in den Weg träte.

C. *Sonstige organische Farbstoffe.*

Behandelt man Pyrrol mit einer wässerigen Isatinlösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so entsteht nach V. Meyer ein blauer Farbstoff. Um nun aber die mögliche Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Pyrrol zu vermeiden, lösten G. L. Ciamician und P. Silber[4]) 2 Th. Isatin in 50 Th. Eisessig in der Wärme und gaben zu der siedenden Lösung 1 Th. Pyrrol hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelblau und wurde in viel Wasser gegossen. Um den gebildeten Farbstoff aus dieser Lösung abzuscheiden, wird dieselbe nahezu mit kohlensaurem Natrium neutralisirt

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 376.
2) Bullet. de Mulhouse 1884 S. 327; Dingl. polyt. Journ. 253 S. 297.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 140.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 142.

und der sich als feines Pulver abscheidende dunkelblaue Niederschlag abfiltrirt, wiederholt mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde derselbe in siedendem Eisessig gelöst und die Lösung so weit vorsichtig abgedunstet, bis sich der Farbstoff abzuscheiden begann. Man erhält so nach dem Trocknen ein schwarzes, beim Reiben metallglänzendes Pulver, welches nun aus siedendem Alkohole umkrystallisirt wurde. Es ist in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich, wobei eine geringe Menge eines sowohl in Alkohol, als in Eisessig unlöslichen schwarzen Pulvers zurückbleibt. Die alkoholische Lösung, entsprechend eingeengt, lässt beim Erkalten ein feines dunkelblaues Pulver fallen, welches unter dem Mikroskope krystallinische Struktur erkennen lässt. Der so erhaltene Farbstoff ist in Eisessig, Phenol, siedendem Alkohole und concentrirter Schwefelsäure löslich, die schwefelsaure Lösung wird jedoch nach einigen Stunden missfarbig und setzt ein schwarzes Pulver ab; in Aether ist derselbe unlöslich. Die essigsaure Lösung wird von Zinkstaub entfärbt. Die Bildung dieses Farbstoffes findet anscheinend nach der Gleichung $C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2C_4H_5N - H_2O = C_{24}H_{18}N_4O_3$ statt.

Nach weiteren Mittheilungen von V. Meyer[1]) gibt die wässerige Lösung von Benzochinon mit Pyrrol ohne Säurezusatz sogleich einen violetten, in Wasser löslichen Farbstoff, der sich durch Aether ausziehen oder durch Kochsalz ausscheiden lässt, aber ungemein leicht veränderlich und daher nicht von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten ist. Versetzt man eine wässerige Lösung von Benzochinon mit Pyrrol und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man sogleich einen dunkelgrünen, in Aether unlöslichen Niederschlag.

Zur Herstellung von Kanarin mischt man nach Prochoroff und O. Miller[2]) 370 Kubikcentim. Schwefelsäure, 660 Kubikcentim. Salzsäure und 1380 Kubikcentim. Wasser und trägt in diese Flüssigkeit nach und nach ein inniges Gemenge von 1 Kilogrm. Rhodankalium und 500 Grm. chlorsaurem Kalium ein, indem man Sorge trägt, die Temperatur nicht über 60° steigen zu lassen. Oder aber man löst 1 Kilogrm. Rhodankalium in 1 Liter Wasser, fügt 20 Kubikcentim. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zu und trägt in diese Lösung in kleinen Antheilen und unter Abkühlen 1 Kilogrm. Brom ein. — Unter Gasentwickelung scheidet sich ein orangefarbiger Niederschlag ab, dessen Gewicht ungefähr 40 Proc. des angewendeten Schwefelcyankaliums beträgt. Mit Wasser gewaschen bildet er das rohe Kanarin. Durch Lösen in kaustischem Kali und Vermischen mit Alkohol erhält man daraus eine Kaliumverbindung, welche, mit Salzsäure zersetzt, das reine Kanarin liefert. Bei 100° getrocknet, ist letzteres ein braunrothes stark glänzendes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in concentrirter Schwefelsäure und Kalilauge (s. Färberei).

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1034.
2) Sitzungsber. des Comité de Chimie de Mulhouse April 1884.

Nach W. Markownikow[1]) werden 2 Th. Rhodankalium in 4 Th. Wasser gelöst und mit $^{1}/_{5}$ des überhaupt erforderlichen 1 Th. chlorsauren Kaliums und 2 Th. Salzsäure versetzt. Die Reaction beginnt schon nach wenigen Minuten unter Ausscheidung von Gasen und eines gelben Niederschlages. Wenn dieselbe etwas nachgelassen hat, wird das Gefäss in kaltes Wasser gestellt und allmählich die übrige Menge des chlorsauren Salzes und noch 2 Th. Salzsäure hinzugefügt. Zur Vermeidung der Entstehung von Pseudosulfocyan und anderer Nebenprodukte darf die Temperatur während der Reaction nicht unter 80° sinken. Das so erhaltene orangefarbige rohe Kanarin wird zur Reinigung in der gleichen Menge von Aetzkali und der zwanzigfachen Menge Wasser unter Erwärmen gelöst, wobei Pseudosulfocyan in Kaliumrhodanid und cyansaures Kalium zerfällt. Wird nun die abfiltrirte und bis auf 40° abgekühlte Lösung mit 20 Th. Alkohol versetzt, so fällt die unlösliche Kaliumverbindung des Kanarins heraus, aus welchem dann das reine Kanarin mittels Salzsäure abgeschieden wird. — Nach H. Schmid[2]) ist das Kanarin lediglich Persulfocyan.

F. Goppelsröder[3]) erhielt das Persulfocyan durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Rhodankalium am positiven Pole als orangegelben Niederschlag. Er hat das Kanarin aber auch mit Hilfe der Elektrolyse auf den pflanzlichen und thierischen Fasern selbst gebildet und gleichzeitig befestigt. Er tränkt das Baumwoll-, Woll- oder Seidenzeug mit einer wässerigen Lösung von Rhodankalium und legt es auf ein die negative Elektrode bildendes Platinblech, indem er eine 8- bis 16fache, mit derselben Lösung getränkte Zeuglage zwischen Blech und Zeugmuster legt, alsdann auf das Zeugmuster ein die positive Elektrode bildendes Platinblech und den Strom durchgehen lässt. Nun wird das Zeug sofort da, wo es von der positiven Elektrode berührt wird, kanariengelb bis dunkelorange gefärbt.

A. Lidow[4]) erhielt das Persulfocyan durch Elektrolyse des Rhodanammoniums.

Der in Indien vielfach gebrauchte Farbstoff Piuri oder indisches Gelb wird nach T. N. Mukharji[5]) aus dem Harne von Kühen erhalten, welche ausschliesslich mit Mangoblättern gefüttert werden. Der gelbe Farbstoff schlägt sich beim Erhitzen des Harnes nieder.

J. Longmore in Liverpool (D. R. P. Nr. 27311) will den beim Reinigen des Baumwollsamenöles sich bildenden Niederschlag schmelzen und mit gepulvertem Aetznatron oder Natronlauge verseifen. Die Lauge, welche die Farbstoffe des Baumwollsamenöles enthält, soll zum Färben von Wolle u. dergl. verwendet werden.

---

1) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1884 S. 380.
2) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 41.
3) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 83.
4) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1884 S. 271.
5) Journ. Soc. of Arts 32 S. 16.

IV. Gruppe.

Glas, Thon, Cement, Mörtel und künstliche Steine.

A. *Glasfabrikation.*

H. E. Benrath[1]) bespricht die chemische Technologie des Glases im Anfange des 17. Jahrhunderts. Er legt seinen Mittheilungen zunächst die 1612 in Florenz erschienenen „Sieben Bücher von der Glasmacherkunst“ zu Grunde, welche von J. Kunkel[2]) ins Deutsche übertragen wurden. Von den dort u. A. erwähnten kupferblauen Gläsern wurden neuerdings 2 Proben im chemischen Laboratorium der Universität Dorpat untersucht und zwar eine aus dem römischen Castrum Maguntiae (Mainz) stammende, hellblaue Spielmarke (I) durch M. Ruthenberg, und eine tief dunkelblaue Perle von 9 Millim. Durchmesser (II) aus dem 10. Jahrh., gefunden in Livland, durch Al. Paulsen, in beiden Fällen Kobalt vermuthet, aber vergeblich gesucht. Die Analysen ergaben die im Wesentlichen ziemlich übereinstimmenden Zusammensetzungen:

	I	II
Kieselsäure	68,44	64,47
Bleioxyd	0,39	4,94
Kupferoxyd	1,50	1,65
Eisenoxyd	0,69	0,72
Manganoxydul	Spur	0,75
Antimonoxyd	—	Spur
Thonerde	1,96	2,06
Kalk	6,01	5,16
Magnesia	2,02	1,23
Natron	16,85	12,66
Kali	2,14	6,15
	100,00	99,79

1) Sprechsaal 1884 S. 106, 134.

2) Ars vitriaria oder vollkommene Glasmacherkunst, Leipzig 1689 u. 1789.

Die gelben bleifreien Gläser des Nerus sind durch Schwefelverbindungen gefärbt. Bei der Herstellung von blutrothem Glase wurde das Kupferoxyd durch Weinstein reducirt. Als Beispiel für derartiges Glas wird eine von A. Paulsen ausgeführte Analyse einer in Ehstland gefundenen, aus dem 16. Jahrhundert stammenden rothen Perle von 11 bis 14 Millim. Durchmesser wiedergegeben.

Kieselsäure	51,12
Bleioxyd	Spur
Thonerde	2,12
Eisenoxyd	4,23
Kobaltoxyd	0,07
Manganoxydul	1,12
Kupferoxydul	2,26
Kalk	14,38
Magnesia	2,64
Natron	1,12
Kali	22,04
	101,10

Milchglas wurde theils mit Zinnasche, theils dadurch hergestellt, dass unvollständig durchgeschmolzenes Krystallglas rasch ausgearbeitet wurde. Diese Methode der Milchglasherstellung war schon dem Alterthume bekannt, wie das zahlreiche Funde darthun, eine derartige Probe aus der römischen Kaiserzeit, bei Mainz gefunden, untersuchte neuerdings auch M. Ruthenberg in Dorpat und fand die Zusammensetzung:

Kieselsäure	71,49
Antimonoxyd	1,74
Bleioxyd	0,08
Eisenoxyd	1,04
Thonerde	2,40
Kalk	7,63
Manganoxydul	0,24
Magnesia	Spuren
Natron	14,05
Kali	1,33
	100,00

Es ist somit in dieser Probe kein Trübungsmittel vorhanden, doch lehrt das Ansehen derselben, dass sie nicht regelrecht und genügend durchgeschmolzen. — Als Beispiele der damaligen Glasflüsse werden die Analysen zweier, auch von Al. Paulsen untersuchter, livländischen Gräbern des siebzehnten Jahrhunderts entstammender Perlen erwähnt, welche derselbe für Schlacken zu erklären sich für berechtigt hielt, die aber ebenso gut bewusst zusammengesetzt sein können. Der geringe Alkaligehalt dieser Muster scheint gänzlich bedeutungslos.

	Rothe Perle	Weisse Perle
Kieselsäure	35,33	30,23
Bleioxyd	58,98	62,37
Thonerde	1,48	0,45
Eisenoxyd	1,57	0,61
Manganoxyd	Spur	—
Kupferoxydul	0,61	—
Kalk	0,25	0,12
Magnesia	0,20	4,63
Natron	0,51	0,38
Kali	0,43	0,64
Glühverlust	—	0,57
	99,36	100,00

C. Friedrich[1]) macht Mittheilungen über die altdeutschen Gläser aus den Spessarter Hütten.

Die Flaschenfabriken im Nordosten von England, welche alljährlich einen grossen Theil ihrer Erzeugung nach Deutschland absetzen, arbeiten ohne jeglichen Zusatz von Alkalien; trotzdem erweist sich ihr Fabrikat, wie durch Versuche festgestellt worden ist, ebenso widerstandsfähig selbst gegen saure Flüssigkeiten wie die Alkaligläser. Das stark grün gefärbte Glas ist in dünnen Schichten vollkommen durchsichtig. Die in den Stockton Bottle Works zur Verwendung kommende Mischung besteht, nach einer Mittheilung von G. Lunge, aus:

Sand	36 Th.
Thon	18
Kalk	24
Mergel	12
Flussschwamm	10
	100

Es war anzunehmen, dass geringe Mengen Alkalien aus einem der Mischungsbestandtheile in die Schmelze übergegangen seien. Die folgenden Analysen von L. Gottstein[2]) entsprachen dieser Voraussetzung:

	I	II
Kieselsäure	60,91	61,20
Eisenoxyd	3,16	3,29
Thonerde	3,39	3,47
Kalk	22,61	22,76
Magnesia	6,07	5,73
Kali	1,10	1,06
Natron	2,51	2,39
	99,75	99,90

Es liegt also hier ein Glas von ganz ungewöhnlicher Zusammensetzung vor, sehr arm an Alkalien, aber ausserordentlich reich an Kalk und Magnesia. Thonerde- und Eisengehalte zeigen nichts Auffälliges[3].)

1) Sprechsaal 1884 S. 200.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 338.
3) Vgl. auch Sprechsaal 1884 S. 571 und 626.

Bei den **Glasschmelzöfen zur ununterbrochenen Raffinirung der Glasmasse** von **F. Siemens** in Dresden (*D. R. P. Nr. 26 846) werden die Schiffchen ohne Boden hergestellt und der vordere Wannenraum schliesst nicht, wie sonst üblich, mit der Linie *x-y* (Fig. 150 bis 153) ab, sondern in denselben ist eine mit Luftkühlung *n* versehene Bank *S* hineingebaut, welche je nach der Grösse der Schiffchen verschieden, doch so hoch und breit sein muss, dass das bodenlose Schiffchen in richtiger Höhenlage für den Glasmacher darauf aufsitzt und zwar so weit, dass nur der hintere, dem Inneren des Ofens zugekehrte Theil *e* desselben bis zur niederen Zwischenwand *z* frei in den Ofenraum hineinragt, während der zweite und etwaige dritte Raum des Schiffchens auf der Bank aufliegt. Hier-

Fig. 150 bis 153.

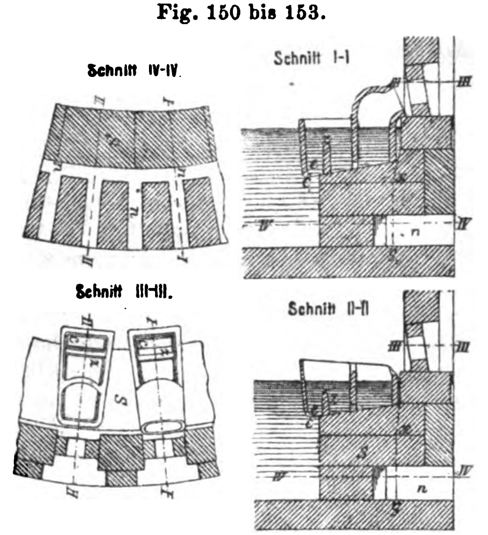
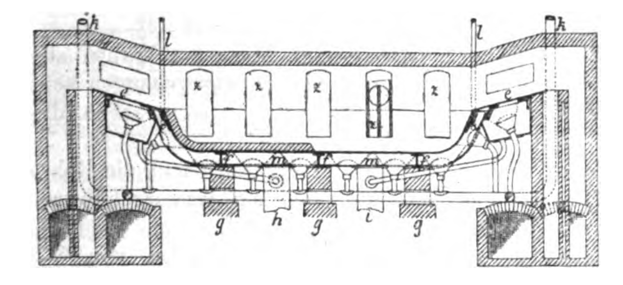


Fig. 154.



durch ist ein Herumschwimmen des Schiffchens vermieden und gleichzeitig erreicht, dass das Glas aus dem Wannenraume nur in den hinteren Theil *e* des Schiffchens durch *c* eintreten kann.

Ch. A. W. Schön in Hamburg (*D. R. P. Nr. 24 638) lässt zum **Kühlen von Glaswannen** Wasser, Dampf oder Luft gegen die Wandungen strömen. Die Wanne ruht auf eisernen Trägern *f* (Fig. 154 und 155) und diese auf Steinpfeilern *g*. Die äussere Wand *m* der

1) Dingl. polyt. Journ. 239 S. *366.

Wanne dient als Schale, welche das ablaufende Wasser durch die Rohre *h* und *i* abführt und verhütet, dass dasselbe um den Ofen selbst herumfliesst. Durch die Röhren *k* wird die Kühlflüssigkeit herbeigeführt und strömt unter Druck durch Leitungen, aus welchen durch stellbare Abzweigungen u. dergl. der Austritt gegen die Innenwand erfolgt. Ausserdem gehen von diesen Leitungen jedesmal unter die Feuerbrücken *e* Abzweigungen ab, um auch hier kühlend einzuwirken. Für etwa sich

Fig. 155.

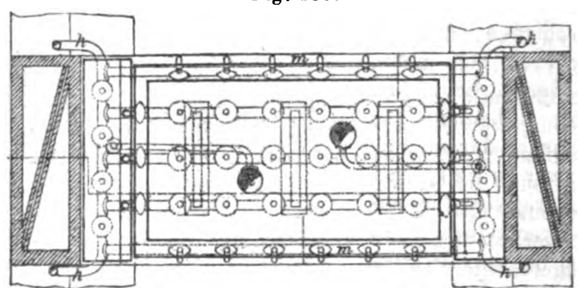
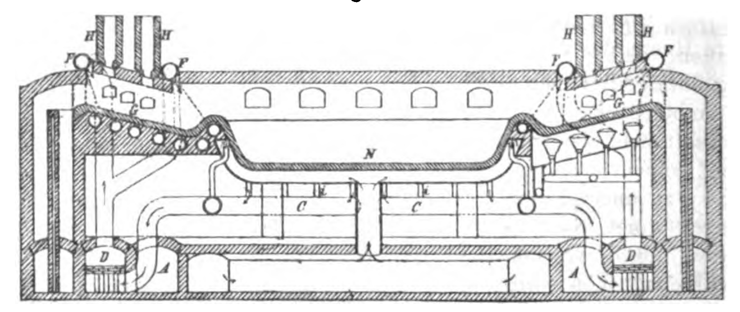


Fig. 156.



entwickelnden Dampf und Abgang der Luft sind die Röhren *l* vorgesehen. Die übrigen Einrichtungen, als wassergekühlter Dorn und Haube *z*, sind bekannt (vgl. J. 1883. 598).

Der Schmelzofen für Glas, Eisen u. dgl. von G. Stumpf in Berlin (D. R. P. Nr. 27 719) besitzt an beiden Enden erhöhte Schmelzherde *G* (Fig. 156), die vom Mittelherde durch Brücken, über welche das Metall fliesst, getrennt sind und die das Schmelzmaterial durch je 8 Trichter *H* erhalten. Die Generatorgase treten abwechselnd durch die Kanäle *A* in die Vorschmelzherde *G* und von hier durch den Mittel- und den anderen Vorschmelzherd in die Regeneratorkammern. Die zur Verbrennung der Gase nothwendige Gebläseluft tritt in den doppelten Boden des Herdes *N* oder auch der Vorherde *G* und von hier durch die Röhren *i* in die Leitungen *C*, welche die erhitzte Luft in den Kanal *D* und von hier zu den Düsenröhren *F* führen. Je nach der Richtung der durch den Ofen streichenden Gase müssen die Röhren *F* einer Seite des

Ofens abgestellt werden. Ausserdem sind noch Einrichtungen vorgesehen, um im Arbeitsherde Luft in das Metallbad einblasen zu können. Der Hauptzweck ist eine energische Einwirkung der reducirenden oder oxydirenden Flamme auf das Material, wenn es im geschmolzenen Zustande in dünner Schicht über die Brücken fliesst, welche die Vorherde *G* von dem Mittelherde *N* trennen (auch Engl. P. 1883 Nr. 2842).

F. del Marmol in Brüssel (*D. R. P. Nr. 26 674) beschreibt ein Gefäss mit Erwärmungsvorrichtung zum Giessen von Glas[1]).

R. Dralle[2]) bespricht einige Glasschmelzöfen.

W. Hirsch u. Bedrich in Radeberg (*D. R. P. Nr. 24 955) wollen bei ihrem Streckofen mit Gasfeuerung besonders die Decke heizen, welche dann durch Strahlung wirkt, wodurch das gefürchtete Anlaufen des Glases verhütet werden soll. Wie aus Fig. 157 zu ersehen, sind die Gaseinströmungskanäle *a* so hoch fortgeführt, dass das einströmende Gas in dem oberen Theile des Ofens, nahe unter dem Gewölbe *n*, verbrennt und die Verbrennungsprodukte durch im Gewölbescheitel angebrachte Schlitze *o* abziehen, ohne dass die Flamme, der Rauch oder sonstige Verbrennungsprodukte mit dem Glase, gleichviel ob dieses in Walzen- oder Tafelform ist, in Berührung kommen. Die zur Verbrennung nöthige Luft tritt durch die Arbeitslöcher ein. Es empfiehlt sich, das Gewölbe *n* mit einem zweiten Gewölbe *c* zu überspannen und dadurch einen Kanal *e* zu bilden, durch welchen das Gewölbe *n* oben von den abziehenden Verbrennungsprodukten bespült wird. Das im Scheitel durchbrochene Gewölbe unterliegt aber bei der Erhitzung und Abkühlung einer geringen Bewegung in sich, welche zur Folge hat, dass vom Stein und Bindematerial Theilchen abbröckeln, welche, wenn die Gasaustrittsöffnung in dem Gewölbscheitel angebracht ist, unmittelbar auf die in Behandlung befindliche weiche Glasplatte fallen und dieselbe verderben. Dieser Uebelstand tritt dann nicht ein, wenn das untere Gewölbe im Scheitel nicht durch Gasaustrittsöffnungen durchbrochen ist, wie Fig. 158 zeigt.

Fig. 157.

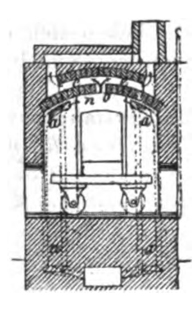
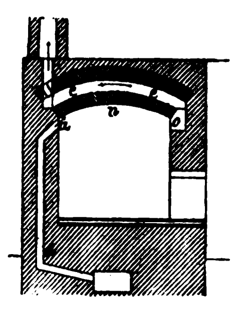


Fig. 158.



Zur Herstellung der Bügelhölzer zum Glätten des Glases in Strecköfen wird nach M. Petersson in Bielefeld (D. R. P. Nr. 25 365) mit Alaunlösung getränkter Holzstoff in entsprechende Formen

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *28.
2) Prakt. Maschinenconstruct. 1884 S. *365.

gepresst. Die so gewonnenen Bügelhölzer sollen glatter sein und schwerer verbrennen als die aus Holz angefertigten.

Appert in Paris (*D. R. P. Nr. 28 646) beschreibt die Anwendung von Pressluft im Glashüttenbetriebe[1]). Es ist festgestellt worden, dass ein geübter, kräftiger Arbeiter beim Blasen höchstens eine Pressung von 150 Gr. auf 1 Quadratcentim. und dies nur ausnahmsweise auf sehr kurze Zeit erzielen kann. Im Mittel beträgt die Spannung 5 bis 30 Gr.: Quadratcentim.; sie ist aber ebenso wie die Menge der durch die Pfeife zu blasenden Luft abhängig von den zu erzeugenden Glasgegenständen. So sind beim Herstellen mancher Hohlwaaren täglich zu fördern: 2500 Liter Luft von 25 Gr.: Quadratcentim., beim Blasen von Fensterglas 6000 bis 7000 Liter von 20 bis 75 Gr.: Quadratcentim. und beim Erzeugen von Flaschen 1000 Liter von 25 bis 75 Gr.: Quadratcentim. und mehr. Die Inanspruchnahme der physischen Leistungsfähigkeit der Arbeiter ist daher, zumal bei dem Aufenthalte in der heissen und trockenen Luft der Hütte, eine ganz ausserordentliche, so dass nur wenige besonders kräftige Leute die Arbeit über 40 Jahre hinaus fortsetzen können. Hierzu kommt noch, dass nur wenige Kunstgriffe bekannt sind, welche die Arbeit erleichtern. So kann sich beim Blasen ganz grosser Stücke, wie z. B. von Schwefelsäureflaschen, der Arbeiter dadurch eine bedeutende Erleichterung verschaffen, dass er einige Tropfen Wasser bezieh. einer Mischung von Wasser und Spiritus in die Pfeife laufen lässt; indem sich das Wasser im unteren heissen Theile der Pfeife in Dampf verwandelt, wird eine grosse Glasblase in einem Augenblicke aufgetrieben. Verschiedene Versuche haben als günstigste Spannungen für Krystallglas und Fensterglas 180, für weisses Glas zu Hohlwaare oder Halbkrystall 200 und für Flaschenglas 250 Grm. auf 1 Quadratcentim. ergeben. Die Pressluft liefert eine zweicylinderige Pumpe, welche mit doppelwandigen Kühlmänteln versehen ist. Die Luft wird in 12 auf 4 Atm. Druck geprüften Stahlblechkesseln von je 670 Liter Inhalt angesammelt, welche in der Höhe des Arbeitsraumes aufgestellt und mit Luft von 3 Atm. gefüllt erhalten werden. Die Füllung genügt für eine 12stündige Schicht. Die Behälter sind durch Rohre mit einander in Verbindung gebracht; es kann aber jeder einzelne durch Zuhilfenahme von Zwischenhähnen ausgeschaltet werden. Die Leitung besteht aus Bleiröhren von 26 Millim. lichter Weite und ist in passenden Entfernungen mit Messinghähnen für die Ableitung versehen. Beim Blasen grosser Werkstücke entnimmt man die Pressluft unmittelbar aus dieser Leitung, während für die Arbeit bei kleinerer Hohlwaare besondere Niederdruckkessel vorhanden sind. Die Aufstellung der Luftsammelbehälter muss in Räumen von genügend hoher Temperatur, d. i. 30 bis 50°, geschehen, um ohne besondere Kosten die Luft auf einer solchen Wärme zu erhalten, wie sie die den Lungen des Arbeiters

1) Vgl. Mem. Soc. des Ingén. civ. 1883 S. *416; Dingl. polyt. Journ. 253 S. *449.

entströmende Luft besitzt. Eine Erhöhung der Lufttemperatur über diesen Grad hinaus erwies sich als unzweckmässig. — An dem 1,6 Meter langen Sitzbrette der Glasbläserbank (Fig. 159 und 160) sind zwei wagerechte, seitliche Auflagen *a* für die Pfeife angebracht, deren eine einen Rahmen *c* mit Gelenk trägt; in der wagerechten Lage wird derselbe von einer Krücke *f* gehalten. Ein Wagen läuft mit 4 Rollen *b* auf in dem Rahmen *c* befestigten Schienen. Ein Halsring *e* hält das Mundstück *d*, dessen Einrichtung in Fig. 161 gezeichnet ist. Der Kautschukkegel *g* ist von einer Kupferhülse umgeben und an seinem breiteren Ende durch ein trichterförmiges Einsatzstück *h* mit der Hülse *i*

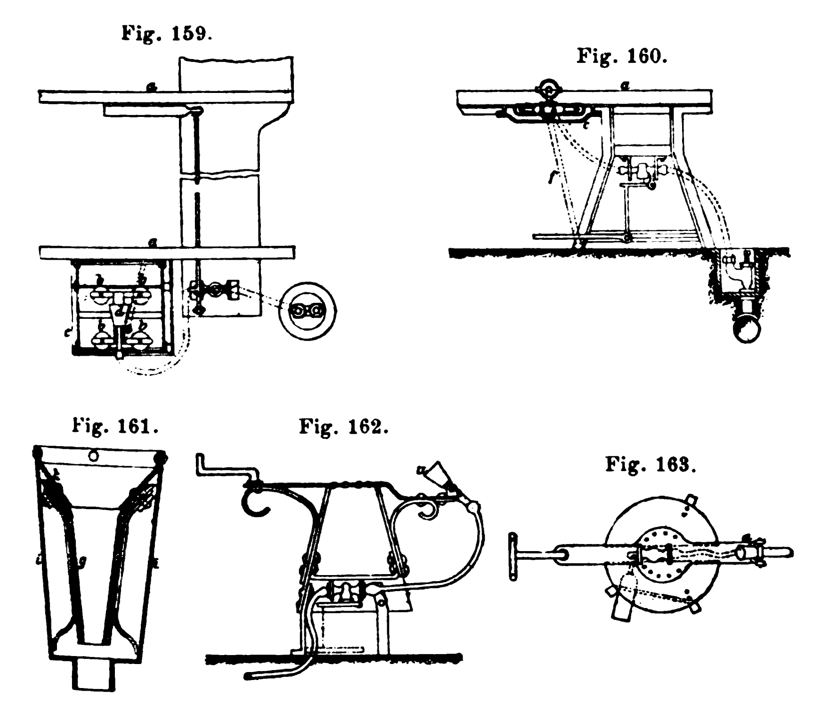


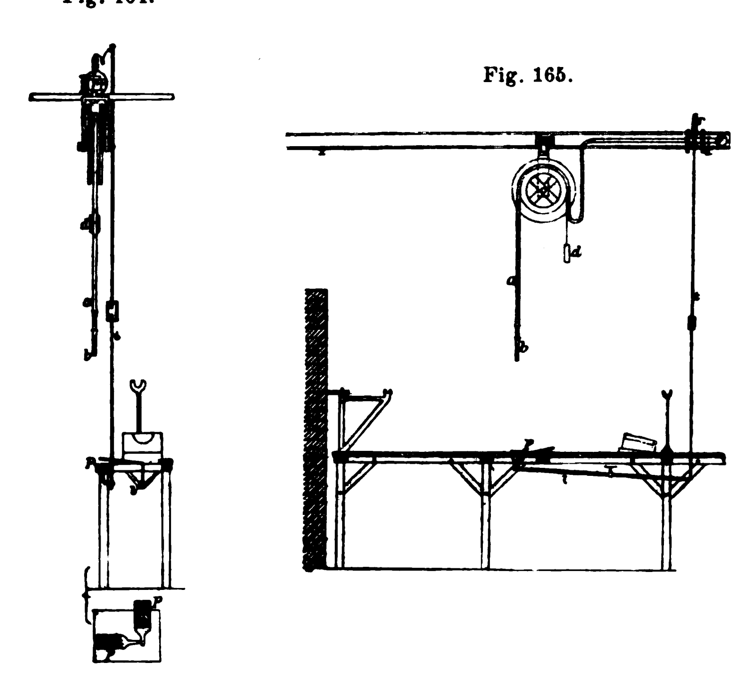
Fig. 159. Fig. 160. Fig. 161. Fig. 162. Fig. 163.

verbunden. Letztere wird auf ein kurzes Eisenrohr geschraubt, welches in einem zweiten Rohre durch eine Stopfbüchse abgedichtet drehbar ist; dieses ist wiederum durch einen Kutschukschlauch mit dem durch einen Fusstritt regulirbaren Luftzuführungshahne verbunden. Der Gebrauch des Apparates ist sehr einfach: Hat der Arbeiter die nöthige Glasmenge mit dem erhitzten Ende der Pfeife aus dem Hafen herausgeholt, so steckt er letztere rasch mit dem anderen Ende in das Mundstück und rollt dieselbe über die Wangen *a* hin; kurz er führt alle Bewegungen wie sonst aus und regelt mit dem unter der Bank befindlichen Hahne den Luftzutritt. Hierbei kann der Rahmen *c* den Bewegungen der Pfeife ohne weiteres folgen. — In Fig. 162 und 163 ist ein Apparat

für Herstellung von Hohlwaare ohne Formen dargestellt. Die Grundform ist ein aus Blech gefertigter Kegelstumpf mit zwei diametral gegenüberliegenden Stützen; die eine trägt das um eine wagerechte und lothrechte Achse drehbare Mundstück *a*; die andere ist mit einer Gabel versehen; welche der Pfeife nach beendeter Arbeit als Auflage dient. Der Zuführungshahn ist im Inneren des Kegelstumpfes angebracht. — Bei Herstellung von Fensterglas benutzt man die in Fig. 164 und 165 abgebildete sogen. Brücke von 0,5 Meter Breite und 5 bis 6 Meter Länge. Da im Verlaufe der Arbeit der Bläser verschiedene Stellungen

Fig. 164.

Fig. 165.



einnehmen muss, so sind zwei Tritte *P* angebracht, welche durch Zugstangen *l* und *t* auf den oben angeordneten Hahn *r* einwirken. Das Luftzuführungsrohr *a* endigt in ein Anschlussstück *b*, über welches ein Kautschukrohr mit dem Mundstücke geschoben wird. Zum Tragen des Rohres *a* dient eine fahrbare Rolle, auf deren anderer Seite ein Gegengewicht *d* hängt, so dass die Einrichtung den vielseitigsten Gebrauch gestattet. — Das Verfahren ist sehr beachtenswerth (vgl. J. 1883. 602).

G. Stumpf in Berlin (*D. R. P. Nr. 25510) construirte einen Apparat zum Formen von Flaschenmundstücken. — Nach

O. E. Pohl in Liverpool (D. R. P. Nr. 29013) wird sofort nach dem Erblasen der Flasche ein Pfropfen von reinem Asbest in den Flaschenhals gesteckt und durch eine Blechkappe darin erhalten, um Schmutz und Keime von Pilzen u. dgl. fernzuhalten und das Spülen der Flaschen vor dem Gebrauch entbehrlich zu machen. Der Verschluss der Flasche nach dem Einfüllen der betreffenden Substanzen wird auch durch einen Asbestpfropfen bewirkt, welcher mit oder ohne Zusatz neutraler Klebstoffe in Formen gepresst wird. Sollen gefüllte Flaschen über 60° erhitzt werden, so wird ein Asbestpfropfen mit eingelassener Glasröhre, welche in ein Capillarrohr mit einem Kelch an der Spitze endet, verwandt.

Zur Herstellung eines Marmor oder Jaspis ähnlichen Glases schmilzt Weiskopf u. Comp. in Morchenstern, Böhmen (D. R. P. Nr. 27087) 100 Th. Sand, 3 Th. Glaubersalz, 4 Th. Eisenoxyd oder Caput mortuum, 12 Th. Graphit oder Holkohle, 36 Th. Soda, 12 Th. Kalk und 12 Th. Potasche zu einem schwarzen Kohlenglase zusammen. Beim Herausarbeiten nimmt der Glasmacher ein kleines Stück an die Pfeife und formt es zu einem kleinen Oval, lässt es so weit erstarren, dass er wieder etwas Glasmasse aufnehmen kann, welche in gleicher Weise behandelt wird. Dies wiederholt der Glasmacher 3 bis 5 mal, wodurch das Glas einen graugrünen Kern und eben solche Ringe annimmt. Das derart an der Pfeife behandelte Glas kann nun beliebig hohl oder massiv, zu Hohl- oder Pressglas, zu Stangen, Stengeln u. s. w. verarbeitet werden. Aus diesem Rohglase lassen sich wieder Knöpfe, Perlen und ähnliche Artikel herstellen, wie dies mit anderem Rohglase geschieht. Alle diese Sachen können, um verzierungsfähig zu sein, entweder einfach gepresst oder geschliffen und polirt, sowohl im Feuer als auf der Scheibe hergestellt werden. — Durch Verzierung dieses Glases mit 1 Th. Schwefelsilber und 5 Th. Eisenocker treten namentlich die dunkelgrünen Flasern hervor. Eine Masse aus 1 Th. Schwefelsilber und 5 bis 10 Th. Braunstein bedingt ein Hervortreten von dunkel- und hellbraunen Flasern. An Stelle des Schwefelsilbers kann man überall Chlorsilber anwenden; doch ist dasselbe weniger ausgiebig. Ein Gemenge von 1 Th. kohlensaurem Kupfer und 1 bis 3 Th. Eisenocker gibt eine hell- bis dunkelrothbraune Färbung. Eisenocker, Manganoxyd und Thonerde können sich unter einander stets ersetzen, da dieselben vornehmlich nur dazu bestimmt sind, das Silberbezieh. das Kupferoxyd in eine passende Verbindung zu bringen, und weil diese Hilfsstoffe bei Hervorbringung der Farbentöne nicht so viel selbstständigen Charakter besitzen, dass deren Wirkung nicht durch Verwendung eines anderen Materials erreicht werden könnte. Stärkeres oder geringeres Auftragen der Stoffe verändert die Farbentöne bis zum kräftigsten Kobaltblau. Die Verzierung geschieht derart, dass der betreffende Stoff mit Wasser angerieben, mit dem Pinsel oder sonstwie auf das bestimmte Glas aufgetragen, sodann letzteres einer leichten Rothglut ausgesetzt und nach dem Erkalten abgewaschen wird. Dabei

sollen sich die Verzierungsmittel mit dem überschüssigen Eisenoxyd und Graphit im Glase verbinden und so die verschiedenartig gefärbten und gestaltenen Zeichnungen hevorrufen.

Zur Herstellung eines dauerhaften Silberglanzes auf Flaschen für Wein, Liqueur, Paraffin u. dgl. löst M. N. Schmitt in Bingen a. Rh. (D. R. P. Nr. 26 161) Blattaluminium in möglichst concentrirter Salzsäure auf und bestreicht mit dieser Lösung von Chloraluminium die gereinigte Glasflasche von aussen; das im Handel vorkommende Chloraluminium hält derselbe für weniger rein. Die so bestrichenen Flaschen werden in einem Glühofen unter Luftabschluss bis zur Rothglut erhitzt, wobei dann der silberartige Glanz hervortritt. Nach einem zweiten Verfahren soll man fein geschlemmte reine Thonerde mittels eines Klebmittels auf die Flaschen auftragen, dieselben zum Glühen erhitzen und so lange Schwefelkohlenstoffdämpfe darüber leiten, bis sich alle Thonerde in Schwefelaluminium verwandelt hat. Gleichzeitig stellt sich dann auch der silberglänzende Ueberzug her.

A. Schierholz in Plauen, Schwarzburg-Sondershausen (D. R. P. Nr. 26 080), will zum Verzieren von Glas das betreffende Stück mit syrupartig angeriebenem Email überziehen, dann kleine Perlen aufstreuen und diese festbrennen. In entsprechender Weise lässt sich Kathedralglas herstellen, indem man Glasplatten gänzlich mit Email überzieht, mit Streuperlen bestreut und diese einbrennt.

Zur Herstellung von Emailverzierungen auf Glaswaaren wird nach W. B. Fitch in Deptford, England (D. R. P. Nr. 26 693), das mit den betreffenden erhabenen Buchstaben oder Zeichnungen versehene Glas, vor dessen Abkühlung im Kühlofen, unter einer mit heisser Emailmasse überzogenen, unverbrennlichen, drehbaren Walze hinweggeführt, wodurch die Erhabenheiten Email aufnehmen, welches in dem Kühlofen, in welchen die Glaswaare darauf eingeschoben wird, festbrennt und erhärtet. Die Walze ist mit Asbestzeug belegt und wird dadurch mit Email überzogen, dass man dieselbe über eine Platte hinwegrollt, auf welcher Email geschmolzen ist.

Nach J. Feix in Albrechtsdorf, Böhmen (D. R. P. Nr. 22 718), wird der aus Glas, Porzellan o. dgl. bestehende Gegenstand zunächst mit einer die Elektricität leitenden Schicht überzogen, indem man denselben z. B. mit Lösungen von Platinchlorid oder Silbernitrat bestreicht und diese einbrennt, dann mit Emailmasse in gewünschter Weise verziert, das Email einbrennt und schliesslich elektrolytisch mit dem Metalle überzieht. Der galvanische Ueberzug lässt natürlich das Email frei und befestigt dasselbe dadurch, dass es etwas über die Umrisse desselben hinauswächst. Durch Vergolden, Versilbern, Färben, Poliren, Platiniren u. s. w. können sodann auf den Metallflächen des Gegenstandes die verschiedensten Wirkungen hervorgerufen werden.

Um die Anordnung der Filigranstreifen, welche die alten venetianischen Filigrangläser zeigen, wieder zu erreichen und Gläser

herzustellen, deren Filigranstreifen an beliebigen Punkten des Glasumfanges anfangen und aufhören, soll man nach E. F. Rönneberg in Flensburg (D. R. P. Nr. 27094) folgendermaassen verfahren: Der Glasbläser nimmt mit dem Hefteisen zunächst etwas Weissglas auf dasselbe und wickelt um das Weissglas beliebig einige Streifen Email. Dieses Glasgemisch wird nun an das Mundstück der Pfeife geheftet, an welche ein kegelförmiger Dorn gehalten wird, und unter fortwährendem Drehen des Hefteisens und auch der Pfeife um diesen Dorn gewickelt. Die auf dem Dorne befindliche Glasspirale glättet man dann so weit, dass sie einen dichten Trichter bildet. Es entstehen also hierbei sich gegenseitig kreuzende Emailfäden, welche spiralförmig von der Spitze des Trichters nach dessen Mündung aufsteigen. Man entfernt hierauf den Dorn aus dem Trichter und schliesst den letzteren in der bekannten Weise, worauf das Glas wie gewöhnlich geblasen wird. Setzt man nun den Fuss des Glases an den der Pfeifenmündung gegenüber liegenden Punkt der Glasblase an und schneidet die letztere an der Pfeifenmündung auf, so entstehen Gläser, bei welchen die Filigranstreifen spiralförmig um den Umfang des Glases von dessen Boden aus aufsteigen. Wenn man den Fuss unter einem beliebigen Winkel zur Achse der Pfeife ansetzt und die Blase an der dem Ansatzpunkte des Fusses gegenüber liegenden Stelle aufschneidet, an der Pfeifenmündung hingegen schliesst, so entstehen Emailspiralen, welche sich um eine schräg zur Glasachse liegende Linie drehen.

Das Verfahren zur Glasätzung von H. Schulze-Berge in Pittsburg (D. R. P. Nr. 26824 und 26825) besteht darin, dass feste Fluoride, besonders Fluornatrium und Fluorkalium, auf Glas aufgetragen und mit diesem stark erhitzt werden, wobei sie das Glas ätzen. Fluornatrium und Fluorkalium erfordern eine Temperatur, welche dem Erweichen des Glases nahe liegt, und ätzen opak, Fluorammonium gebraucht nur eine niedrige Temperatur, die Aetzung ist jedoch nur schwach getrübt. Die Fluoride der Erdalkalien wirken erst bei höherer Temperatur und geben eine schwach getrübte Aetzung, dagegen geben sie im Gemenge mit den Carbonaten oder Hydraten der fixen Alkalien eine getrübte Aetzung bei niedriger Temperatur. — Oder man erhitzt die auf Glas aufgetragenen Fluoride weniger stark und setzt sie Säuredämpfen aus. Hierzu eignen sich die Dämpfe von Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit. Die Aetzung ist wenig matt (vgl. J. 1883. 605).

Zur Vereinigung eines gefärbten und erweichten Glases mit flüssigem Glase wird nach C. F. E. Grosse in Berlin (D. R. P. Nr. 26458) ein Stück farbig überfangenes oder gefärbtes Glas im Flammofen erweicht und entweder in die Form eingeführt, oder auf den Giesstisch gelegt. Dann wird geschmolzenes Glas darauf gegossen und, je nachdem, durch Pressen oder Walzen innig mit dem gefärbten Glase vereinigt. Das Ganze wird hierauf gekühlt. Es wird so besonders ein rubinroth überfangenes Kathedralglas hergestellt. — H. Trautmann beschreibt die Herstellung imitirter Zuckerhüte

aus Glas. — G. W. Holley[1]) das Schleifen von Linsen für Teleskope.

U. Kreusler und O. Henzold[2]) machen auf die Fehlerquellen bei Analysen aufmerksam, welche durch die alkalische Reaction des Glases veranlasst werden können. Um das Verhalten der verschiedenen Glassorten gegen Wasser festzustellen, wurden Glasröhren im Halse kleiner, mit etwa 50 Kubikcentim. Wasser beschickter Kochflaschen so befestigt, dass sie beim Kochen des Wassers als Rückflusskühler wirkten. Der Kölbcheninhalt wurde dann titrirt und das Resultat auf Stickstoff (bei Ammoniakbestimmungen) und Aetzkali berechnet. — Eine Röhre aus leichtschmelzbarem Thüringer Glase von 324 Quadratcentim. innerer Wandfläche ergab auf diese Weise:

	Milligr. Stickstoff	Milligr. Aetzkali
Nach 2stündigem Kochen:	15,5 Milligr. Stickstoff oder	62,0 Milligr. Aetzkali
„ weiteren 3 Stunden:	9,0	36,0
3	8,3	33,2
3	5,2	20,8
3	5,2	20,8
In zusammen 14 Stunden:	43,2 Milligr. Stickstoff oder	172,8 Milligr. Aetzkali.

Thüringer Glas, minder leichtflüssig, ergab für 499 Quadratcentimeter Fläche:

	Milligr. Stickstoff	Milligr. Aetzkali
Nach den ersten 3 Stunden:	4,8 Milligr. Stickstoff oder	19,2 Milligr. Aetzkali
„ weiteren 3	3,8	15,2
3	3,1	12,4
3	2,8	11,2
nach zusamm. 12 Stunden:	14,5 Milligr. Stickstoff oder	58,0 Milligr. Aetzkali.

Auf 1000 Quadratcentim. Angriffsfläche ergaben sich stündlich für:

	Nach Maassgabe der ersten 2 bis 3 Stunden	Nach Maassgabe der gesammten Versuchsdauer
Thüringer Glas 1	24,0 Milligr. Stickstoff	9,5 Milligr. Stickstoff
Desgleichen 2	3,2	2,4
Böhmische Verbrennungsröhre	0,3	0,3
Leicht schmelzbares Kaliglas .	0,5	0,5

Werden, wie dies sehr häufig geschieht, mit Wasser gespülte Gefässe in der Wärme getrocknet. so vermögen sie nachher selbst kalten Flüssigkeiten, welche man (in nicht übergrosser Menge) hineinbringt, eine sehr entschieden alkalische Reaction zu ertheilen. Bei gewissen Glassorten verräth sich übrigens die lösende Wirkung des Wassers schon durch die trübenden Flecken und Streifen, welche beim Eintrocknen der letzten Flüssigkeitsreste verbleiben. Angesichts vorstehender Thatsachen, zusammengehalten mit den Wahrnehmungen, welche W. Fresenius (J. 1883. 449) über den Arsengehalt des Glases unlängst bekannt gab, kann man sich immer weniger der Einsicht verschliessen, dass das Material für das unentbehrlichste Werkzeug des Chemikers zur Zeit meist nicht

1) Journ. Frankl. Inst. 118 S. 132.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 34.

den Anforderungen entspricht, die daran gestellt werden sollten und dass eine Abhilfe nach dieser Richtung in hohem Grade erstrebenswerth ist.

Das Glastechnische Laboratorium Jena[1]) hat diese Glassorten untersucht:

	Thüringer Glas	Böhmische Verbrennungsröhre	Leicht schmelzb. Kaliglas
SiO_2 . . .	69,56	74,19	73,73
Al_2O_3 } Fe_2O_3 } . .	2,44	0,49	0,68
MnO . . .	0,56	Spur	Spur
CaO . . .	7,36	9,39	7,32
MgO . . .	0,40	0,36	0,31
As_2O_5 . . .	0,15	0,12	0,10
K_2O . . .	3,65	13,18	10,27
Na_2O . . .	15,95	1,87	7,50
	100,07	99,55	99,91

Von der Analyse des Thüringer Glases (Nr. 1) wurde abgesehen, da dasselbe augenscheinlich so schlecht zusammengesetzt ist, dass von einer Verwendung zu chemischen Zwecken nicht die Rede sein kann. Es hatte stündlich 31,9 Milligrm. verloren. Entsprechende Beobachtungen haben Bohlig[2]) und R. Cooper[3]) gemacht.

Schlechtes Glas. In einer Schaumweinfabrik trübten sich alle Weine, welche in die Flaschen einer neuen Lieferung gefüllt waren. E. Eggers[4]) prüfte daher das Verhalten verschiedener Flaschen gegen verdünnte Weinsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure und fand, dass in einigen der Säuregehalt in kurzer Zeit erheblich abnahm. Die Untersuchung des Glases von zwei schlechten (I. II.), zwei mittelmässigen (IV. V.) und zwei ziemlich guten Flaschen (III. VI.) ergaben folgende Zusammensetzung:

	SiO_2	Fe_2O_3 + Al_2O_3	Mn	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
I	53,15	13,14	Spur	14,69	0,84	14,83	3,21
II	52,90	12,85	„	15,88	0,95	14,27	3,16
III	56,34	11,34	„	16,05	1,15	11,44	3,46
IV	55,02	12,11	„	16,21	1,04	12,11	3,59
V	62,95	6,80	„	16,72	1,80	9,26	1,40
VI	57,16	11,79	„	11,79	0,90	15,41	2,72

Ein gutes Glasgemenge soll so viel Kieselsäure enthalten, dass sich das 5- bis 6fache Alkalisilicat und die einfachen oder noch besser die zwei-

1) Sprechsaal 1884 S. 343.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 518.
3) Journ. Chem. Soc. 41 S. 254.
4) Archiv für Hygiene 1884 S. 68.

fachen Silicate der anderen Oxyde bilden können; für die Thonerde wäre aber wohl immer das 3fache Silicat anzunehmen, welches in der Weissglühhitze erweicht. Dabei muss eine genügende Menge amorpher Silicate vorhanden sein, um gegen Entglasung zu sichern. Bei keiner der untersuchten Flaschenproben ist die vorhandene Kieselsäure zur Herstellung von Verbindungen ausreichend, die eine völlige Widerstandsfähigkeit des Glases gegen saure Flüssigkeiten gewährleisten.

Umfassende Versuche von R. Weber[1]) mit Thermometern aus Gläsern verschiedener Art haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Gläser einen maassgebenden Einfluss auf die Grösse der Depression besitze, dass die sehr leicht flüssigen Alkalikalkgläser ein sehr ungünstiges Material für Thermometer bilden, reine Kaligläser mit reichlichem Gehalt an Kieselsäure und Kalk dagegen das günstigste Verhalten zeigen.

E. Tuma[2]) fand Blei in käuflicher Glaswolle, welches in Salzsäure und Alkalien löslich war.

Der elektrische Leitungswiderstand des Glases hängt nach A. Gray[3]) von der Zusammensetzung und Dichte desselben ab. — E. Warburg[4]) untersuchte die Elektrolyse des festen Glases.

Mit der zunehmenden Mode, die Wohnungen in „echt deutscher Renaissance“ auszustatten, mehrt sich auch die Anwendung bunter Glasfenster und Butzenscheiben. Es ist nicht zu leugnen, dass es Eindruck macht, wenn wir ein Zimmer betreten, welches durch solche Fenster von der Aussenwelt abgeschlossen erscheint und unserer Phantasie das Zurückdenken in „unserer Väter Zeiten“ erleichtert wird; aber wir begehen damit grosse hygienische Fehler: nicht nur, dass das bunte Farbenspiel unsere Augen belästigt und eine grosse Menge wohlthätigen Lichtes von den gefärbten Gläsern absorbirt wird — bei den Butzenscheiben tritt auch noch ungleichmässige Zerstreuung und Concentration hinzu, welche geradezu gefährlich für unsere Sehkraft werden können —, sondern die durch die Verbleiung bedingten zahlreichen Ecken und Winkel bieten ferner dem Staube und Schwitzwasser willkommene Ansammelungspunkte, welche, wie eingehende Untersuchungen erwiesen haben, bedenkliche Zuchtstätten unserer Gesundheit höchst gefährlicher Pilzkolonien werden können. Derartige bunte Fenster sollten deshalb nur in Vorsälen, Treppenhäusern u. dgl., nie aber in eigentlichen Wohnräumen zur Anwendung kommen; für die Fenster der letzteren ist unbedingt nur möglichst glattes helles Glas zu wählen, auch die Anwendung horizontaler Sprossen thunlichst zu vermeiden. Aus ähnlichen Gründen ist auch geätztes Glas, an dessen rauher Oberfläche gleichfalls

1) Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 1884 S. 1233.
2) Chem. Centralbl. 1884 S. 91.
3) Engineering 38 S. 115.
4) Annal. d. Physik 21 S. 622.



gesundheitsschädliche Ansammlungen stattfinden können, für Thürfüllungen oder Oberlichte nicht empfehlenswerth [1]).

A. Swan in Gateshead, England (D. R. P. Nr. 27048), will beim Einschmelzen der Poldrähte in Glas zur Herstellung von Glühlampen dadurch eine bessere Verbindung zwischen Glas und den zum Kohlenfaden führenden Poldrähten erzielen, dass er, während das Glas um die Drähte gepresst wird, einen elektrischen Strom durch diese hindurch führt [2]).

---

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1884 S. 142.
2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 254 S. *29.

B. *Thonindustrie.*

Geschichtliches. Ueber den Ursprung des Backsteinbaues in den baltischen Provinzen berichtet Adler[1]). Die römische Technik des Ziegelbaues und ihre Fabrikation finden wir in den letzten Ausläufern im Rheinlande, wo Trier insbesondere durch seine Denkmäler in die letzten Zeiten der Cäsarenherrschaft hinaufreicht und Köln Reste der fränkischen Zeit noch aufbewahrt. Ein Ziegelstempel aus dem Jahre 630 führt den Namen des Bischofs Arbogast von Strassburg. Die von Einhardt gegründeten Kirchen zu Michelstadt (821) und Seligenstadt (828) zeigen in ihren Strukturen reinen oder gemischten Ziegelbau und zwar aus Ziegeln, welche um 830 wirklich fabricirt worden sind. Auch am Oberrhein ist der Backstein noch am Schlusse des 9. Jahrhunderts geübt worden.

F. Jännicke[2]) gibt Beiträge zur Geschichte des Porzellans in Europa, namentlich des italienischen Porzellans im 16. Jahrhundert, — ferner[3]) einen Abriss über die Keramik der Griechen.

Von R. Dressel u. Comp. in London bezogener englischer China Clay ist nach C. Bischof[4]) weniger bindend als Zettlitzer Kaolin, brennt sich weiss und hat bei 120° getrocknet folgende Zusammensetzung:

Thonerde	37,87			
Kieselsäure	47,55	Darin Sand 3,42 Proc. mit		
Magnesia	0,09		2,66	Kieselsäure,
Kalk	0,21		0,29	Thonerde,
Eisenoxyd	1,05		0,47	Kali a. d. Diff.
Kali	1,28			
Glühverlust	12,58			
	100,63			

Nach Becker[5]) wird in Böhmen und Bayern nur wenig Feldspath gewonnen, so dass er nicht einmal den Bedarf der dortigen Porzellanfabriken deckt. Der bei Frankenstein in Schlesien gewonnene Spath ist hierfür unbrauchbar. Das Hauptproduktionsland für guten Feldspath ist Norwegen, wo bei Moss, Christiania und Bergen, namentlich bei Arendal ergiebige Brüche sich befinden. Schwedischer Feldspath

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 453.
2) Kunst und Gewerbe 1883 S. 353.
3) Sprechsaal 1884 S. 13 und 519.
4) Sprechsaal 1884 S. 584.
5) Thonindustriezeit. 1883 S. 451.

wird fast nur in den der Gesellschaft Rörstrand gehörenden Gruben gewonnen. Röthlicher (I) und weisser Rörstrand-Spath (II), grauer norwegischer Feldspath (III), sowie von J. Aron untersuchter heller (IV) und dunkler norwegischer Spath (V) hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
Kieselsäure	64,57	61,55	63,25	65,12	65,54
Thonerde	19,73	23,80	19,96	18,00	18,31
Kalk	0,18	3,98 (Kalk + Magnesia)	0,55	—	—
Magnesia	—		0,21	Spur	Spur
Kali	12,26	0,38	14,32	12,89	12,53
Natron	3,06	9,67	1,36	3,00	3,17
Eisenoxyd	0,20	—	0,35	0,78	0,74

Ein von Kosmann[1]) untersuchter plastischer feuerfester Schieferletten bildet eine regelmässig flötzartig ausgebildete Bank von 0,30 bis 0,35 Meter Stärke, welche das 2,5 Meter mächtige Wenzeslausflötz der consolidirten Wenzeslausgrube bei Ludwigsdorf nahe Neurode in der Sohle begleitet, und erscheint als eine schwarzgraue, stark mit Kohle durchsetzte zähe Substanz, welche in getrocknetem Zustande einen graphitähnlichen Glanz zeigt, fettig anzufühlen ist und beim Auseinanderbrechen in lauter Schülfern zerfällt. Derselbe hat folgende Zusammensetzung:

	roh		geglüht	
SiO_2 (löslich)	37,34	43,78	46,29	54,27
SiO_2 (unlösl. Rückst.)	6,44		7,98	
Al_2O_3	43,42		42,68	
FeO	0,68		(Fe_2O_3) 0,94	
CaO	0,46		0,56	
MgO	0,70		0,87	
$(Na, K)_2O$	0,55		0,67	
Glühverlust (Wasser u. Kohle)	19,40		—	
	99,99		99,99	

Der Thon gehört daher zu den hochfeuerfesten. Ferner gestattet derselbe ihn fast im grubenfeuchten Zustande ohne jedweden Nachtheil zur Verwendung heranzuziehen, ist fähig, grosse Mengen von Chamotte als Zusatz aufzunehmen und in Vereinigung mit solcher feuerfeste Gegenstände ersten Ranges zu liefern, ferner brennt er sich selbst zu einer sehr festen und stückigen Chamotte. Da der Letten selbst in dünnen Wandungen verarbeitet ausgezeichnet im Feuer steht, so ist derselbe auch zur Herstellung von feinen Gefässen und Terracotten geeignet, sowie auch zur Fabrikation poröser Thonwaren wie Alcarrazzas, insofern im oxydirenden Feuer die Kohle weggebrannt werden kann, ehe die Masse zum Sintern kommt.

Zum Aufschliessen von Silicaten empfiehlt C. Holthof[2]) Natriumbicarbonat. Je nach der Natur des aufzuschliessenden Materials wendet man 12 bis 15 mal so viel feines Bicarbonatpulver an als feinst-

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 392.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 499.

gepulvertes Silicat. Knapp ein Viertel des Bicarbonatpulvers bringt man auf den Boden des Platintiegels, mischt das Silicatpulver mit einem starken Viertel des Salzes in einem erwärmten Schälchen auf's Innigste, bringt das Gemisch mit einem weiteren Viertel des Salzes auf einem Glanzpapier zusammen, füllt dann die Masse in den Tiegel, spült mit dem Rest an Salz, Schale, Papier u. dergl. gut ab und füllt denselben gleichmässig auf den Tiegelinhalt. Den wohlbedeckten Tiegel, welcher vollkommen zur Hälfte gefüllt sein kann, erhitzt man zunächst vorsichtig über einer mässigen Flamme bis zu schwachem Glühen des Bodens, verstärkt die Flamme in der nächsten Viertelstunde nur sehr allmählich bis zum schwachen Glühen der unteren Tiegelhälfte und lässt darauf diese eine weitere Viertelstunde vollauf glühen, ohne dass indess der Inhalt zum Schmelzen kommt. Erst dann schmilzt man die Masse ein und lässt eine Zeit lang ruhig fliessen.

Zur quantitativen Bestimmung des Quarzes in Gesteinen und Bodenarten werden dieselben nach J. Hazard[1]) mit verdünnter Schwefelsäure unter hohem Druck behandelt.

Nach Tetmajer[2]) wurde bisher ganz allgemein angegeben, dass der Gehalt an kohlensaurem Kalk im Ziegelthon schädlich sei, indem derselbe beim Brennen der Steine in Aetzkalk umgewandelt wird, welcher bei Zutritt von Wasser zu Kalkhydrat sich ablöscht. Bei dieser Angabe wurde kein Unterschied gemacht, ob der Kalk in einzelnen körnigen Einsprengungen oder fein vertheilt im Thon vorkam[3]). Nach seinen Untersuchungen bringt nur die erstere Form des Vorkommens die Zerstörung der Steine hervor, während die feinvertheilten Kalktheilchen bei dem Brennen auf die Kieselsäure des Thons aufschliessend wirken, wobei die Silicatbildung nicht ausgeschlossen ist. Werden nun solche kalkhaltige Steine unter Wasser gebracht, so tritt eine cementirende Wirkung ein, wodurch die Festigkeit derselben vergrössert wird; im Gegensatz hierzu wurde beobachtet, dass gar gebrannte, kalkarme oder kalkfreie Thone unter Wasser an Cohäsion mitunter erheblich einbüssen und mit der Zeit sogar völlig zerfallen können. — Durch die Analyse des Thons, aus welchem ein Theil der untersuchten Steine gebrannt war, wurde festgestellt, dass in der Mischung über 25 Proc. kohlensaurer Kalk verarbeitet wurde. Wird nun beim Brennen der Steine darauf geachtet, dass die Grenze nicht überschritten wird, bei welcher die erdig-körnige Struktur des Schwachbrandes in eine porzellanartige, immerhin poröse Masse überzugehen beginnt, so ist bei den Festigkeitsproben die cementirende Wirkung des Kalkes im Thon nachzuweisen. Wird die Temperaturgrenze nicht erreicht, so erleiden die Steine eine Zerstörung durch Frost und Nässe; wird dieselbe überschritten, so verlieren dieselben ihre Form. Zur Erzielung richtiger

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 158.
2) Mitth. d. Anstalt zur Prüfung von Baumaterial in Zürich 1884 Heft 1.
3) Diese Behauptung ist nicht richtig; vgl. Dingl. polyt. Journ. 228 S. 434; Deutsche Bauzeit. 1884 S. 466.

Resultate bei Bestimmung der Druckfestigkeit müssen gleichmässig gebrannte Steine in trocknem und in wassergesättigtem Zustand der Probe unterzogen werden, wobei sich ergeben wird, dass die Steine in letzterem Zustande eine erheblich grössere Druckfestigkeit haben. Bei den in Rede stehenden Druckproben zeigten an Druckfestigkeit in Kilogrm. und Quadratcentim.:

	lufttrocken im Mittel	wassergesättigt im Mittel
1) Lochsteine von 25:12:6 Centim. mit 17 Löchern zu 1,5 Centim.	304,5 Kilogrm.	374,0 Kilogrm.
2) Desgl.	255,0 „	294,0 „
3) Desgl.	311,6 „	309,0 [1]) „
4) Schwach gebrannte Lochsteine von 28:13,5:6 mit 17 Löchern zu 2,0 Centim.	141,0 „	200,0 „
5) Vollsteine 27:9:5	243,5 „	318,0 „
6) Verblender, Vollsteine von 21,5:10,5:5,5 Centim.	128,2 „	177,0 „

Nach diesen Ergebnissen sind kalkreiche Thone zur Ziegelfabrikation geeignet und durch künstliche Kalkzuschläge zu Thonerde können Steine hergestellt werden, welche für Wasserbauten besonders verwendbar sind.

W. Olschewsky macht darauf aufmerksam, dass bei der Beurtheilung der Thone die mehr oder weniger feine Vertheilung des Eisenoxyds auf die Brandfarbe von entscheidendem Einflusse ist. Ein Thon folgender Zusammensetzung:

	Gesammt Proc.	Durch Schwefelsäure aufschliessbar Proc.	Durch Schwefelsäure nicht aufschliessbar Proc.
Kieselsäure	51,38	22,47	30,65
Thonerde	24,67	23,22	
Eisenoxyd	10,90	10,81	
Kalk	0,65	0,63	
Magnesia	0,75	0,75	
Alkalien als Rest . .	1,27	1,09	
Wasser u. organ. Subst.	10,38	10,38	

brannte sich bei 1150° nicht roth, wie nach dem Eisengehalte vorauszusetzen war, sondern gelb. Die Brennproben zeigten zahlreiche feine Einsprengungen von schwarzer Farbe, welche nach näherer Untersuchung von Körnchen aus Eisencarbonat, die dem Thone beigemengt waren herrührten. Die Ursache des Nichtübereinstimmens zwischen den Schlussfolgerungen der Analyse und der wirklich ermittelten Brandfarbe ist demnach darin zu suchen, dass die Analyse zwar die Menge des Eisenoxydes angibt, aber nicht über die Art, d. h. namentlich über die mehr oder minder weitgehende Zertheilung desselben Aufschluss gibt. Der Grad der Zertheilung ist aber gerade von hervorragender Bedeutung.

1) Zu diesem abweichenden Resultat ist zu bemerken, dass für die Probe in trocknem Zustand schärfer gebrannte Ziegel als für die Wasserprobe genommen wurden.

G. O. Kramer in Osnabrück (D. R. P. Nr. 28 652) beschreibt eine Maschine zum Schlämmen und Reinigen von Thon.

Ziegelmaschinen wurden beschrieben von P. Simons in Le Cateau (*D. R. P. Nr. 29 249), L. Damaze in St. Julien (D. R. P. Nr. 29 254), A. Eckhart[1]) u. A. Eine kritische Uebersicht über dieselben findet sich in Dingl. p. J.[2]).

Zum Pressen von Thonwaaren, z. B. Teller, werden nach F. A. Magowan in Trenton (D. R. P. Nr. 28 527) die beiden Pressformen durch Dampf erhitzt.

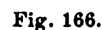
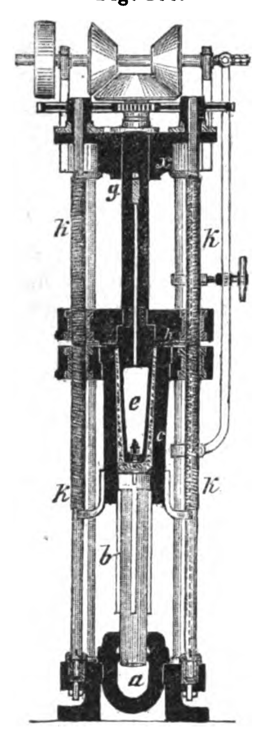


Fig. 166.



Zur Herstellung von Schmelztiegeln werden nach N. J. Dor in Ampsin (D. R. P. Nr. 25 130) die Form *c* (Fig. 166) und Kern *e* von den mit Rechts- und Linksgewinde versehenen Schrauben *k* auf- und abbewegt. In der Zeichnung sind sie einander genähert, wobei zwischen ihnen eine ringförmige Platte *h* liegt, welche am Gestell gehalten wird. Zum Formen des Tiegels wird ein Thonballen auf *b* gelegt, dann werden Form *c* und Kern *e* einander genähert, hierauf wird Kern *e* durch Einschieben eines unter die Tragschwelle *x* greifenden Keiles *g* festgestellt und der Kolben *b* der hydraulischen Presse *a* in Thätigkeit gesetzt. Derselbe presst den Thon in den Formraum. Gehen dann *c* und *e* auseinander, so wird der gepresste Tiegel vom Ring *h* auf *b* zurückgehalten; derselbe wird später seitlich abgeschoben.

Nach Gebr. Netzsch in Selb (*D. R. P. Nr. 28 651) wird der zur Anfertigung eines Tellers nöthige Masseballen auf einer in einem Ring eingespannten Lederscheibe, die auf einer Drehscheibe liegt, zu einem Blatt flach gedrückt, welches mit einem um den Ring herumgeführten Draht kreisrund geschnitten wird. Die Lederscheibe wird dann von der Drehscheibe abgenommen und mit dem daran haftenden Thonblatt in umgekehrter Stellung auf die Centrirscheibe gesteckt. Dreht man die Centrirscheibe zur Seite bis an einen Anschlag, so liegt das Masseblatt gerade centrisch über der Gypsform, auf welcher der Teller fertig gedreht wird. Man senkt die Centrirscheibe, wobei der sich etwas durchbiegende mittlere Theil des Masseblattes sich auf die

1) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1884 S. *147.
2) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *230.

Gypsform legt. Das Blatt wird dann von der Lederscheibe gelöst und mittels Schablone fertig gedreht. Durch die Einrichtung, dass der Fertigdreher das an der Centrirscheibe sitzende Masseblatt selbst über seine Drehscheibe bringen und darauf centriren kann, wird die bei der Faure'schen Einrichtung erforderliche Bedienung des Centrirapparates durch einen besonderen Arbeiter gespart und ein derartiger Arbeitsgang ermöglicht, dass ein Blatt-Dreher zwei Fertigdreher bedienen kann. P. Faure in Limoges (*D. R. P. Nr. 25 345) beschreibt Schablonen zum Abdrehen von Tellern u. dergl.

Das für kleinere Gegenstände altbekannte Giessverfahren des Thones in Gypsformen wird nach Ch. Lauth[1]), Verwalter der Porzellanfabrik zu Sèvres, für grössere Gegenstände in folgender Weise angewendet. Da nämlich durch Aufsaugen des Wassers seitens des Gypses aus der ihn berührenden Thonmilch zwar eine steife Thonschicht gebildet wird, diese jedoch ohne weiteres nicht fest genug ist, um nach dem Abflusse der überschüssigen Thonmilch der eigenen Schwere gegenüber ihre Gestalt zu bewahren, so wird die Festigkeit der Thonschicht, dem Ergebnisse des vorliegenden Verfahrens, durch Luftdruck unterstützt, welcher theils gewissermaassen tragend, theils aber entwässernd, also festigend wirkt. Je nach Gestalt und Grösse der zu giessenden Gegenstände wird entweder die Form von einem Metallgefässe luftdicht umschlossen und aus dem zwischen Form und den Wandungen des letztgenannten Gefässes bleibenden Hohlraum die Luft gesaugt, so dass die freie Luft auf die Thonschicht drückt, oder man lässt künstlich erzeugten Luftdruck auf die Thonschicht wirken.

An Stelle der bisher gebräuchlichen Gypsformen werden nach E. Villeroy (Oesterr. P. v. 17. Febr. 1884) zur Herstellung von keramischen Produkten, Porzellan, Steingut u. dergl. Formen aus folgender Masse angefertigt:

300	bis	400	Th.	Thonerde,
300	„	400	„	Kieselerde,
400	„	500	„	kohlensaurer Kalk,
20	„	30	„	kohlensaure Magnesia
10	„	20	„	Eisenoxyd

Dieselbe wird mit Wasser zu einer plastischen Masse gemahlen und daraus die gewünschten Formen gebildet, welche man im Steingut-Biscuitofen zu einer porösen, aber festen Masse brennt.

Bei der Herstellung von Porzellanknöpfen[2]) ist eine Masse zu verarbeiten, welche im Feuer neben höchster Härte auch eine

1) Génie civ. 5 S. *155.

2) Sprechsaal 1884 S. 368. — Prosser in Birmingham fand im Jahre 1840, dass sich feingemahlener trockener Thon und ebenso mit feinem Sand und Feldspath gemischte Thonmassen durch starken Druck in Metallformen dicht zusammenpressen lassen. Das so geformte Thonstück ist dann beim Verlassen der Presse schon so fest, dass ein ziemlich energischer Angriff dazu gehört, dasselbe zu brechen und zu zerstören. Im Brennofen ist selbstverständlich die Schwindung eine viel geringere, als jene der nassgeformten Thonmassen

besonders leuchtende Reinheit der weissen Farbe erlangt und dabei zugleich auch einen glasigen Glanz, eine vollständig geschlossene, wie glasirt erscheinende Oberfläche. Da das Glasiren so kleiner Stückchen, welche noch dazu von 2 bis 5 Löchern durchbohrt sind, nicht angeht, so muss die Masse selbst die glasige, glasirt erscheinende Oberfläche im Feuer gewinnen, demnach bis zu den ersten Anfängen des Schmelzens gebrannt sein. Man griff deshalb zum Feldspath und die französischen Knöpfe, die sogenannten Strassknöpfe, sollen nur allein aus diesem Material bestehen, welches mit Salzsäure aufs vollkommenste gereinigt ist. Andere Sorten, die Achatknöpfe, bestehen aus Feldspath und Knochenasche und diese Mischung verlangt ein in ganz geringem Maasse zuzusetzendes Klebmittel. Man nimmt dazu Milch, Oel, Mehlkleister, Theer oder einen mittels Boraxlösung gewonnenen Leim aus Caseïn, aber die Befeuchtung muss immer eine nur so geringe sein, dass sich die präparirte Masse etwa wie Brotmehl in der Hand ballen lässt, aber keineswegs klebrig ist. Bei französischen Knöpfen reicht der Thonerdegehalt bis zu 16,4 Proc. herab und die Massen sind bei entsprechendem Antheil des Kali äusserst kieselerdereich, wodurch eben die glasige Struktur und die Transparenz erreicht wird. Man wird bei Herstellen der Massen mit reinem gemahlenen Feldspath beginnen und, wenn das Produkt sich im Feuer deformiren sollte, mit Zusätzen von Flint und Kaolin beispringen und dieselben allmählich bis zu dem gewünschten Resultate steigern. Indess kann man auch zu künstlichen Massen greifen und können Achatknöpfe hergestellt werden mit einer Fritte aus 33 Quarzsand, 65 Knochenerde und 2 Potasche. Die bis zur Verglasung gebrannte Fritte wird fein gemahlen und mit etwas Kaolin versetzt. Weiter sind folgende nicht zu frittende Massen für glasglänzende und sehr transparente Waare empfohlen: Auf 1 Th. Kaolin 6 Th. Feldspath, oder 8 Th. Feldspath und 0,25 Th. Knochenasche, oder 9 Th. Feldspath und 0,7 Th. Knochenasche. Auch nach Art des französischen Fritteporzellans lassen sich Knopfmassen herstellen. — Alle die angeführten, je nach Reinheit der Materialien weissen Massenversätze lassen sich hübsch färben, nur ist es Bedingung, dass die Oxyde ganz fein in der Masse vertheilt sind, damit eben die Färbung eine gleichmässige sei und keine Fleckchen oder Pünktchen entstehen. Ein hübsches Licht- oder Achatblau wird mit 5 Th. Kobaltoxyd zu 95 Th. Masse erzielt und man kann, um dunklere Töne zu erhalten, das Kobaltoxyd bis zu 10 Th. erhöhen, ohne die Schmelzbarkeit der Masse durch diesen Zusatz so zu verändern, dass dieselbe bei den Knöpfen die Fabrikation erschwert. Grüne Massen sind mit Chromoxyd, 5 bis 8 Th. zu 95 Th. Masse herzustellen. Es liegt in der Natur des Chromoxydes, dass diese grünen

und die Waare gewinnt eine ganz bedeutende Härte. Er wandte dieses Verfahren zuerst für die Fabrikation von Porzellanknöpfchen als Ersatz jener von Elfenbein, Bein und Perlmutter an. Die verwendete Presse wurde dann von Bapterosses in Briar verbessert. In Deutschland ist Risler in Freiburg die bedeutendste Fabrik.

Massen weniger transparent erscheinen. Grünlich-bronzefarbig wird ein Versatz von 95 Th. weisser Masse mit 5 Th. calcinirtem Nickeloxyd, und Olivengrün ergibt eine Mischung von 90 Th. Masse mit 10 Th. Nickeloxyd und 2 Th. Kobaltoxyd. Braune Massen sind mit folgenden Mischungen zu gewinnen: 85 Th. Masse mit 15 Th. calcinirtem Eisenoxyd; 80 Th. Masse mit 20 Th. Eisenoxyd; auch das chromsaure Eisenoxyd ist zu verwenden und zu empfehlen. 91 Th. Masse mit 6 Th. Eisenoxyd und 3 bis 4 Th. Kobaltoxyd geben schwarzgefärbte Knöpfe, auch das Kupferoxyd bis zu 10 Th. färbt fast schwarz. — Das Brennen der Porzellanknöpfe in stark oxydirender Ofenluft begünstigt die Entwickelung der meisten Farben, denn es geschieht in Räumen, welche fortwährend geöffnet werden, denen also immer frische Luft zuströmt. Wenn die gepressten Knöpfchen auf Papierbogen gereiht sind, eine Arbeit, welche die neueren Pressen gleich mitverrichten, so werden dieselben nach rascher und völliger Austrocknung in die Muffeln gebracht. Der stehende Flammofen mit ringförmiger, centraler Feuerung enthält 6 bis 7 Abtheilungen, in welchen bis zu 60 Muffeln von gutem feuerfesten Thon über einander stehen. In jeder Muffel liegt eine genau eben geschliffene Bodenplatte, welche, ist sie rothglühend, leicht mittels einer Zange herausgenommen werden kann, um so lange auf einem eisernen Gestell zu liegen, bis der Papierbogen mit den Knöpfen aufgelegt ist. Das Papier geht sofort in Rauch auf und die Platte wird nun in die Muffel zurückgebracht, um in 10 bis 15 Minuten Hellrothglut zu erreichen, in welcher die Knöpfe fertig werden. Sodann wird die Platte wieder herausgezogen, das eiserne Gestell ist zum Kippen eingerichtet, von der schräg geneigten Platte kehrt man die Knöpfe ab und die zweite Beschickung geht rasch wieder vor sich. In einem Ofen mit 60 Muffeln sollen in der Stunde 1 800 000 Knöpfe gebrannt werden können.

Zur Herstellung von marmorähnlichem Porzellan werden nach Morgenroth in Gotha (D. R. P. Nr. 24 153) die weisse und die bunte Porzellanmasse getrocknet, bis sie sich leicht zerbröckeln lassen. Die Körner werden durch ein grobes Sieb geschlagen, mit einem Gemisch von Steinöl und Rüböl angefeuchtet und dann gemischt. Die so hergestellte Masse wird in Stahlformen gepresst.

In Oesterreich werden jetzt die mannigfachsten Gegenstände, Griffe, Knöpfe u. dergl. aus Thonmassen hergestellt. Die sogen. Hornimitation besteht aus einer röthlichgrauen, bräunlichen und auch gewölkten Masse, die Beinimitation aber aus geblichen, Cream- oder Ivorymassen. Die Formung geschieht auf nassem Wege, indem die passenden Abschnitte eines gepressten Massestranges in der Metallform vollendet werden. Die schwarzen Griffe u. dergl. sind in lederhartem Zustand engobirt und alle diese Waaren erhalten, wie Steingut und weiche Porzellane, im ersten Feuer ihre Gare und Festigkeit, das zweite Feuer für die Glasur ist weitaus schwächer. Dann kommt für manche dieser Artikel noch die Dekoration mit Gold, Platin und Schmelzfarbe hinzu,

mithin noch das Muffelfeuer. Die Elfenbeinmasse soll aus 20 Th. böhmischem Kaolin, 23 Th. desgl. gebranntem, 22 Th. Quarz und 5,5 Th. Knochenasche bestehen; die Glasur ist eine Boraxfritte. Die Aederung der Elfenbeinmasse wird durch das geschickte Zusammenlagern verschieden gefärbter Massen hergestellt. Zu dem Elfenbein nimmt man eine nahezu weisse und eine durch einige Procente Ocker schwach gelblich gefärbte Masse, beide in Form sehr dicken, kaum noch fliessenden Schlammes. In einen engen, hohen und recht dickwandigen Napf aus gut getrocknetem Gyps giesst man nun abwechselnd weisse und gelbliche Schichten. Ist dann nach Verlauf entsprechender Zeit die eingegossene Masse zu einem noch feuchten Kegel zusammengetrocknet und zusammengeschwunden, so wird derselbe aus der Gypsform herausgestürzt, mit dem Schneidedrahte in passende Stücke zerlegt und diese in die Pressformen gebracht. Es ist aber einleuchtend, dass nur der senkrechte Schnitt des zweifarbig geschichteten Massestücks diese „Jahre" zeigen kann, dass aber durch die Pressung das Bild zum Theil verschoben wird und dass daher diejenigen Elfenbeingriffe die schönsten sind, welche glatt mit dem Eisen abgedreht werden. Die Glasur hebt dann die feine Zeichnung in der Masse deutlich hervor [1]).

Zur Herstellung eines gelblichen, sog. Elfenbeinporzellans wird Titansäurezusatz empfohlen [2]). Vielfach besteht das Gefäss aus Elfenbeinmasse, während die frei gearbeiteten und aufgelegten Stengel, Ranken, Blätter und Blüthen aus weisser Masse hergestellt sein müssen. Die weisse Blumenmasse hat der nöthigen Wirkung der zarten Blätter wegen auch noch hochtransparent zu sein. In Thüringen, von wo die Freihandarbeit der Blumenmacherei ausging, bezog man in früheren Jahren die fertige Masse aus Limoges, weil derselben die höchste Transparenz eigen ist. Als man aber zu der Vereinigung dieser Blumen mit Gefässen überging, musste man aus Sparsamkeitsgründen die französische Porzellanmasse aufgeben und selbst eine solche hochtransparente zusammensetzen. Nun trat die zweite Bedingung hinzu, die Gefässmasse zu färben. — Ein Versatz von 250 Kilogrm. Masse und 0,5 Kilogrm. Rutil zeigt nun, im Oxydationsfeuer gebrannt, eine schwach gelbliche Färbung. Steigt man mit dem färbenden Zusatz, welcher die Schmelzbarkeit der Masse nicht vermehrt, so wird die Tönung kräftiger und wenige Proben stellen das Verhältniss fest. Auch hier wird die Färbung klar und fein sein, wenn die Porzellanmasse an sich rein und weiss ist, bei unreinen, eisenschüssigen Massen wird das Gelb trübe und geht in ein Grau über oder in Graugelb. Die Rutilversätze haben übrigens eine gewisse Neigung, unter der Glasur grau zu werden. Man muss dem begegnen durch geschickte Führung des Feuers, welches in seinem reinen Oxydationszustand namentlich auch vor dem Schliessen der Glasur zu erhalten ist. Auch das Färben der Glasur, damit also

1) Sprechsaal 1884 S. 521.
2) Sprechsaal 1884 S. 213 und 252.

die Titansäure den äusseren Schichten des Porzellanstücks nicht fehle, trägt zur Erzielung einer gleichmässigen Oxydation wesentlich bei. Man mische etwa 50 Kilogrm. Glasur 0,20 Kilogrm. Rutil bei. Auch mit passenden Mengen Manganoxyd erzielt man eine Färbung der Porzellanmasse, welche ins Bräunliche zieht und einen warmen, angenehmen Fleischton gibt, noch etwas bräunlicher werden die mit Nickeloxyd versetzten Massen. — Diese Verfahren sollen sicherer zum Ziele führen, als die blosse Gegenwart von Eisenoxyd und oxydirende Ofenatmosphäre beim Glattbrande, welche zu gleichem Zweck empfohlen werden.

Brennöfen. R. Burghardt in Freiberg (D. R. P. Nr. 23 856) schliesst die Feuerung seines Brennofens für Thonwaaren u. dgl. durch eine mit Luftzuführungskanälen versehene Feuerbrücke nach dem Ofen zu ab.

Der Töpferbrennofen von A. Haas in Suffenheim, Elsass (*D. R. P. Nr. 27 247) soll auch bei Steinkohlenfeuerung tadellose, gleichmässige Waare liefern, ohne dass die Geschirre in Muffeln eingesetzt zu werden brauchen. Wie aus Fig. 167 und 168 zu entnehmen ist, besteht der Doppelofen aus den Feuerungen *e*, den Feuerkammern *m*

Fig. 167.

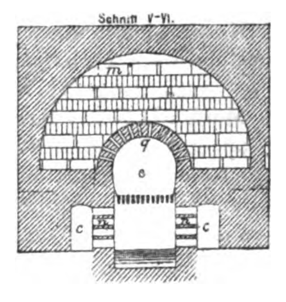


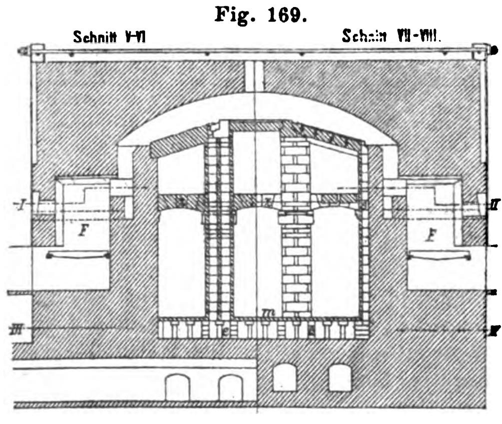
Fig. 168.

und den Gewölben, sogen. Herden *g*, welche zur Aufnahme der zu brennenden Geschirre dienen. Die Regenerationskanäle *c* führen sowohl dem Roste durch die Röhren *n* aus Hohlsteinen, als auch durch die Kanäle *d* und *f* den Luftkanälen der Herde atmosphärische Luft zu. Zur Regelung der Luftzuführung sind in den Kanälen *d* und *f* Schieber *h* angebracht. Die Feuerkammern *m*, welche durch die in den Feuerständern *t* befindlichen Oeffnungen *r* zugänglich sind, werden behufs besserer Bewegung der Heizgase und der Luft mit Hohlsteinen *x* ausgesetzt, welche auch namentlich die Flugasche in ihren Hohlräumen sich absetzen lassen, so dass diese in die Herde nicht mitgerissen werden. Ein Halbkreis *s* von gleichen Hohlsteinen, im Feuerständer eingemauert,

bezweckt das Einströmen der Heizgase am Gewölbe des Herdes und die Erzielung einer im ganzen Herde gleichmässigen Temperatur. Die Oeffnung *r* wird bei Beginn des Brandes zugemauert. Die sechs zu beiden Seiten der Feuerung befindlichen Kanäle aus Hohlsteinen können durch Blechdeckel geschlossen werden und sollen beim Vollfeuer die Luftzufuhr reguliren, während die aus Hohlsteinen *x* gebildeten Kanäle zum Theile zum Beobachten der Feuerkammern während des Brandes, theils zum schnelleren Abkühlen derselben nach dem Brande dienen. Zur Beobachtung der Herde ist ein Guckloch in den hinteren Eingängen derselben, welche während des Brennens ebenfalls zugemauert sind, angebracht. Die aus Steinen gemauerten Feuerungsgewölbe *q* haben je 40 Oeffnungen von 8 bis 10 Centim. Durchmesser, von denen je 36 Oeffnungen in die Feuerkammern münden, während je 4 Oeffnungen mit den Feuerkanälen *a* verbunden sind. Der Aschenraum ist mit Wasser gefüllt. Die Luftkanäle der Herde, welche mit Hohlsteinen *x* zugemauert sind, stehen durch aus winkligen Hohlsteinen *y* hergestellte Verbindungsstücke mit den Feuerkanälen *a* in Verbindung, die in Zwischenräumen von 8 Centim. mit Hohlsteinen *w* belegt sind. Auf den so ausgestatteten Herd werden die Geschirre bis oben zu aufgeschichtet und die Brennperiode beginnt. Nach Fertigbrennen der Geschirre in einem der Oefen wird der inzwischen gefüllte zweite Ofen von der nun überflüssigen Hitze des ersten angewärmt, indem ein Schieber im Kamine geschlossen und der mit den beiden Oefen verbundene Kanal *o* durch einen Schieber geöffnet wird, so dass der Betrieb ohne Unterbrechung ist [1]).

A. Augustin in Lauban (*D. R. P. Nr. 27 586) will einen Muffelofen aus Formsteinen und Ziegeln derartig herstellen, dass an den Umfassungswänden Schlitze entstehen, welche vom Feuer durchzogen werden, dass ferner die Muffel durch eine Anzahl freistehender, lothrechter, vom Feuer durchzogener Kanäle in ein zusammenhängendes System von Längs- und Quergängen zerlegt wird, wie Fig. 169 und 170 zeigen. Das Feuer breitet sich von *F* über der Muffeldecke aus, zieht durch die Schlitze *s* an den Ofenwänden und durch die freistehenden Feuerkanäle nach unten,

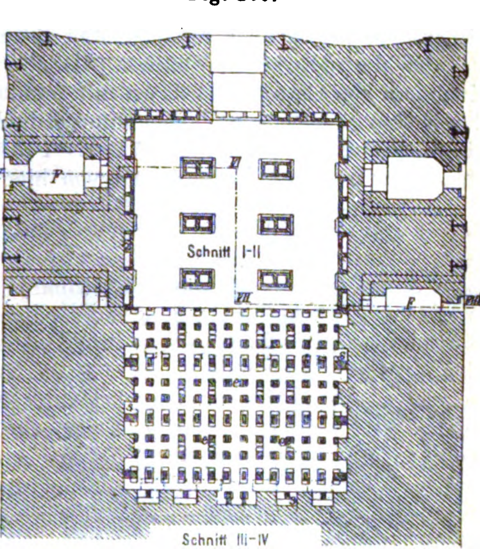
Fig. 169.



1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 254 S. *164.

breitet sich unter dem Fussboden *m* der Muffel nochmals aus und zieht durch Oeffnungen im Fussboden des Ofens ab. Die Muffel ruht auf reihenweise gestellten Pfeilerchen *e* von Chamottesteinen, zwischen welchen das Feuer genügenden Raum zum Durchgange findet. Die freistehenden Feuerkanäle sowie die Schlitze an den Umfassungswänden und Feuerbrücken sind mit 5 Centim. starken Chamotteplatten in Verband gemauert. Die Pfeilervorlagen der Umfassungswände und Feuerbrücken sind nach den Seiten mit Verzahnungen gemauert, in welche die Wände der Schlitze einbinden. Die Decke, welche von den Wänden und von den freistehenden Feuerkanälen getragen wird, besteht aus starken Hauptträgern und dazwischen liegenden schwächeren Platten. Sollen in dem Ofen Gegenstände gebrannt werden, welche nicht in der ganzen Höhe der Muffel ohne Entlastung über einander gesetzt werden können, so wird eine Zwischendecke *z* eingeschoben. Das Einsetzen von Blendsteinen in diese Muffel geschieht, indem die Steine flach in Reihen gelegt werden, nach einer Richtung dicht an einander stossend, nach der anderen mit Schlitzen von höchstens 23 Millim. Breite, und zwar so, dass die Richtung der Schlitze nach je 3 bis 4 Schichten wechselt. Durch das Einsetzen mit so geringen Zwischenräumen wird es möglich, trotz der Verengung des Ofenraumes durch die Muffel ebenso viel Steine als im freien Feuer in den Ofen zu bringen. — Nach Angaben von Augustin sind derartige Muffeleinbauten bereits für Oefen bis zu einem Inhalte von 38 000 Steinen in Gebrauch und haben sich vorzüglich zum Brennen von Blendsteinen und Terracotten bewährt. Die Muffel hält, wenn aus guter Chamottemasse sorgfältig aufgebaut, mit geringen Ausbesserungen 40 bis 50 Brände aus. Der Kohlenverbrauch hat sich bis jetzt bei Einzelöfen mit Halbgasfeuerung mit Treppenrost und Regenerator und bei Verwendung von Braunkohle auf 10 bis 11 Mark für 1000 Stück Blendsteine von Normalgrösse gestellt.

Fig. 170.



Nach A. Arnold in Bischweiler (*D. R. P. Nr. 20 229) wurden zur besseren Vertheilung der Flamme in den vier Ecken eines quadra-

tischen deutschen Ziegelofens Schornsteine angelegt, welche in halber Höhe des Ofens innen frei münden.

H. Rasch in Bad Oeynhausen (*D. R. P. Nr. 20306) bringt bei direkter Befeuerung von Kammeröfen mit ununterbrochenem Betriebe die Brennstoffe auf eine rostförmig durchbrochene, aus feuerfesten Steinen hergestellte Fläche, durch welche sämmtliche durch den Ofen ziehende atmosphärische Luft hindurch ziehen muss.

G. Mendheim in München (*D. R. P. Nr. 22086) will für die Kammern von Gasbrennöfen mit ununterbrochenem Betriebe [1]) dadurch eine gleichmässige Temperaturvertheilung erzielen, dass er durch die Ventilöffnungen *a* (Fig. 171 bis 173) einer jeden Ofenkammer Generatorgas in den Kanal *b* und von hier mittels der Zweigkanäle *c*

Fig. 171. Fig. 173.

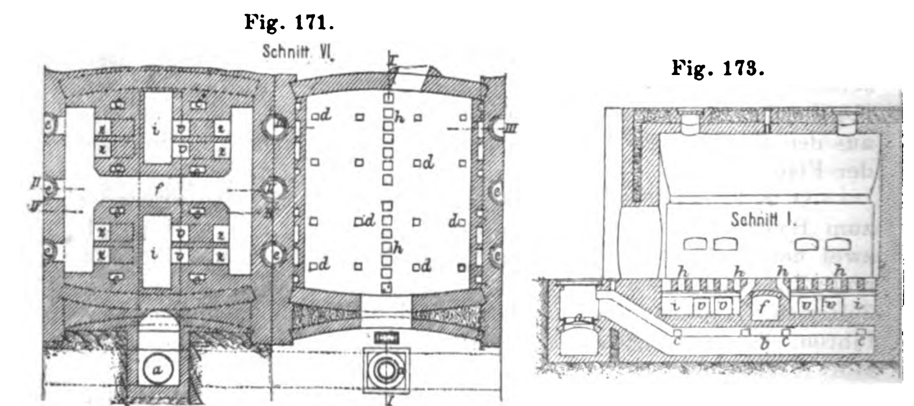
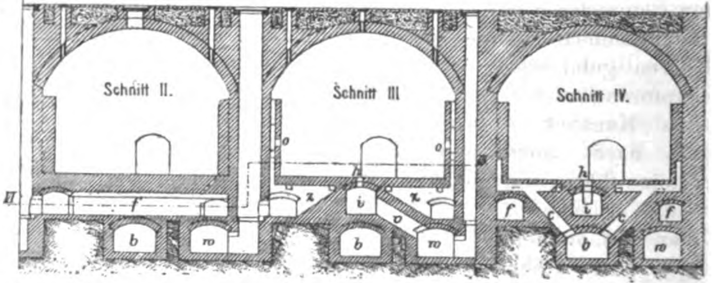


Fig. 172.



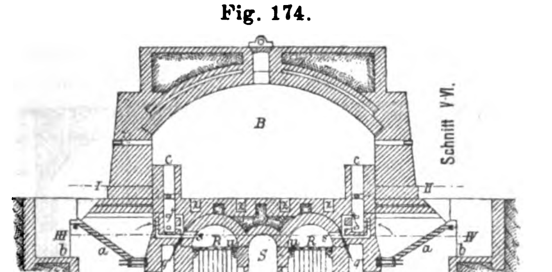
unter die Ofensohle treten lässt. Hier tritt ein Theil desselben durch die Oeffnungen *d* in den mit Waare besetzten Ofenraum, nachdem noch unterhalb der Sohle erhitzte Luft aus den Kanälen *z* hinzugetreten ist

1) Vgl. G. Möller: Die neue Anlage der königl. Porzellanmanufactur in Berlin. (Berlin 1873.)

und Flamme gebildet hat, welche zunächst von unten nach oben den Einsatz durchstreicht; ein anderer Theil des Gases gelangt dagegen hinter die Feuerbrücken, welche sich an den beiden Widerlagswänden einer jeden Kammer befinden. Hier wird das Gas mit der ebenfalls aus den Kanälen *z* austretenden heissen Luft zusammengeführt, um oberhalb der Feuerbrücke oder ausserdem auch durch Oeffnungen *o* in letzterer als Flamme in den Ofen und in der Richtung von oben nach unten durch den Einsatz geführt zu werden. Der gesammte Abzug der Flamme aus der befeuerten Ofenkammer findet durch Oeffnungen *h* statt, welche in der Mittellinie von deren Sohle gleich weit von den beiden Feuerbrücken entfernt angelegt sind, so dass sowohl das aus den Feuerbrücken, als auch das aus der Sohle des Ofens kommende Feuer, nachdem letzteres mehr oder weniger hoch zwischen dem Einsatze emporgestiegen, vereinigt durch *h* und die Kanäle *i*, *v*, *w* und die Tellerventile *e* in den Kanal *f* der nächsten Kammer und dessen Abzweigungen *z* geht. Derselbe Weg wird auch von den aus der zweiten zur dritten Kammer u. s. f. abgehenden Rauchgasen, ebenso von der heissen Luft benutzt, welche aus den abgebrannten Kammern in die brennende Kammer zur Speisung der Flamme strömt.

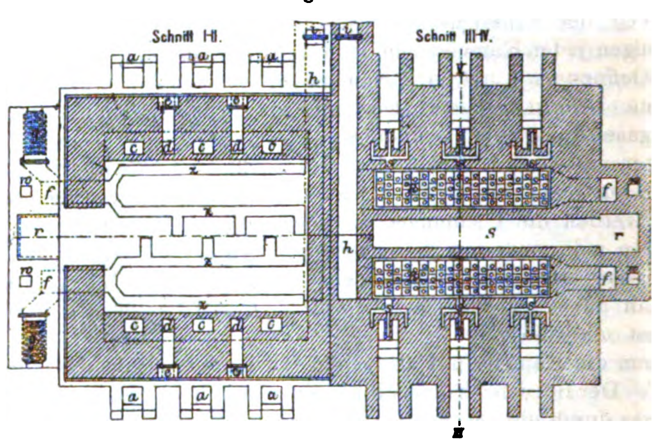
O. Kaltwasser in Halle a. S. (*D. R. P. Nr. 28 140) verwendet zum Brennen von Verblendsteinen, Terracotten u. dgl. zwei neben einander liegende, gleichgebaute Ofenkammern (Fig. 174 und 175). Dieselben sind auf den gegenüber liegenden Seiten mit je 3 Rosten *a* versehen, von welchen Schächte *c* nach den Ofenkammern führen. Die Luftschächte *d* können durch Schieber *e* geschlossen werden. Die Kanäle *z* in der Sohle der Ofenkammern münden in die lothrechten Kanäle *f*, welche mit den Planrosten *g* in Verbindung stehen. Die aus Röhren gebildeten Regeneratoren *R* stehen mit den Kanälen *h*, welche nach dem Schornsteine führen und durch die Schieber *i* abstellbar sind, in Verbindung. Diese Röhren, aus Glas (? Ref.), Porzellan oder einem hierzu geeigneten Materiale hergestellt, sind an den Enden mit quadratischen und theils rechteckigen Flanschen versehen, welche auf ihrem Umfange Nuthen haben. Dieselben werden an einander gestellt und ruhen in den untersten Stössen auf gemauerten Zungen. Die Nuthen selbst werden durch entsprechende Leisten *v* aus demselben Materiale geschlossen. An den Seiten wendet man hakenförmige Leisten an, welche in gemauerten Vertiefungen *u* der Umfassungswände liegen.

Fig. 174.



Die Kanäle *w* führen den Regeneratoren frische Luft zu, welche dann hoch erhitzt durch Kanäle *s* und Schächte *c* in den Ofen tritt. Einsteigschächte *r* führen nach den Gängen *S*, um von hier durch Oeffnungen *t* in die Regeneratoren zu gelangen. — Nachdem eine Ofenkammer *B* eingesetzt ist, wird der zu dieser Kammer gehörige Schieber *i* gezogen und

Fig. 175.

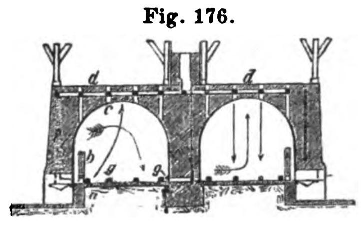


die zugehörigen Planroste *g* werden ebenfalls beschickt. Die Feuergase ziehen durch die lothrechten Kanäle *f* und die Regeneratoren *R* nach dem Kanale *h* und von hier in den Schornstein. Die in die Kanäle *w* fallende frische Luft streicht durch die Röhren der Regeneratoren, erhitzt sich an den Wänden derselben und zieht durch die Kanäle *s* in die Schächte *c*, um von hier durch den Ofen, die Sohlkanäle *z* und die Kanäle *f* und *h* nach dem Schornsteine zu gelangen. Gleichzeitig sind die ebenfalls zu dieser Kammer gehörigen Treppenroste *a* mit Kohlen beschickt worden, die davor liegenden Thüren *b* mit geringer Luftzufuhr geschlossen, so dass die Kohlen schwelend brennen. Die hierbei sich entwickelnden Gase ziehen, wie durch Pfeile angedeutet, in die Schächte *c*, wo die Gase mit der heissen Luft verbrennen. Die den 6 Schächten entströmende heisse Luft durchzieht den Ofen. Da die zu dieser Kammer gehörenden Schieber gezogen sind, so wird frische Luft durch die Schächte *d* dem Ofen zugeführt, welche mit den Wasserdämpfen durch die Sohlkanäle nach dem Schornsteine abgeführt wird. Der Schmauchprocess geht nun weiter, bis das Wasser aus den Steinen entfernt ist und der Brand zum Vollfeuer übergeht. Dem entsprechend wird auch das Feuer auf den Planrosten durch Schliessen der Schieber abgeschwächt und beim Vollfeuer eingestellt. Der Ofen arbeitet weiter, bis der Brand fertig ist, in der Weise, dass die aus dem Ofen ziehende Wärme die Regeneratoren erhitzt, wozu ursprünglich die Hilfsroste mitbenutzt worden sind. — Nach diesem Feuerungssysteme ist somit vom

Anfange der Inbetriebsetzung des Ofens bis zur Fertigstellung des Brandes nur ein heisser, bis zur Weissglühhitze entwickelter Luftstrom durch die Steine geführt worden, welcher, da derselbe keine Verbrennungsprodukte enthielt, auch nicht reducirend auf das in den Steinen enthaltene Eisenoxyd wirken kann.

F. H. Hetschold in Nippes bei Köln (*D. R. P. Nr. 28429) will bei ununterbrochen arbeitenden Brennöfen mit 4 Kammern, den Weg der Feuergase dadurch umkehren, dass er vor den Rostfeuerungen jeder Kammer eine Feuerwand *b* (Fig. 176) aufführt, welche unten Oeffnungen *a* hat. Die Kammer wird nun zuerst mit aufsteigender Flamme beheizt, indem man die Feuergase durch die Oeffnungen *a* eintreten und an der Decke durch die Züge *c* austreten lässt (glatte Pfeile). Dann werden die Oeffnungen *a* verschlossen, indem man von der Feuerung aus Asche oder dergl. hineinwirft. Da man ausserdem die Züge *c* verschliesst und die Züge *g* öffnet, so wird nun die Kammer mit überschlagender Feuerung beheizt (gefiederte Pfeile). Der Betrieb wird so geführt, dass eine Kammer beheizt, die zweite Kammer durch die aus der ersten abziehenden Feuergase vorgewärmt, die dritte Kammer beschickt, die vierte entleert wird. Die Züge *c d g f* sind so angeordnet, dass mit der Umdrehung der Zugrichtung in der brennenden Kammer auch eine solche in der vorzuwärmenden Kammer möglich ist. Zu dem Zwecke sind die Kammern oben und unten mit einander (durch *d* und *g*) und mit dem Schornstein (durch *d* und *f*) zu verbinden.

Fig. 176.



F. Hütte in Hochdahl (*D. R. P. Nr. 28016) will 4 und mehr Flammöfen durch die hinter den Rosten in die Kammern einmündenden Kanäle zu einem ununterbrochen wirkenden Systeme verbinden.

K. Fliesen in Eisenberg (*D. R. P. Nr. 25861) beschreibt ein Kanalsystem zum Vereinigen mehrerer Oefen beim Brennen.

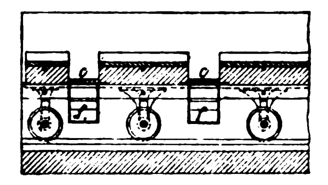
Danneberg[1]) in Görlitz (*D. R. P. Nr. 24146) will bei Gaskammeröfen mit aufsteigender Flamme eine bewegliche Ofensohle verwenden, um namentlich beim Brennen von Cement und Strontian dieselbe leichter ausbessern zu können.

Th. Schlegel in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 24430) schlägt einen Gaskammerofen vor, in welchem die Querwände einer jeden Kammer abwechselnd einmal oben, das andere Mal unten durch Verbindungsöffnungen durchbrochen sind. Gaskanal und Rauchsammler münden in die Kammern am Boden und in der Nähe der oberen Randöffnungen; der Heissluftüberführungskanal ist an das Bodenkanalsystem der Kammern angeschlossen.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 254 S. *211.

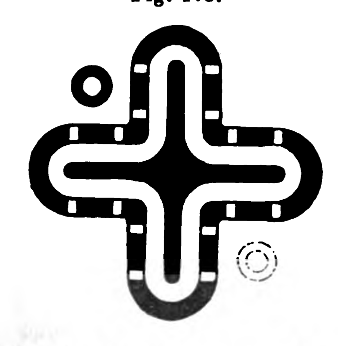
Der Brennwagen für Kanalöfen von Th. Schlegel in Düsseldorf (*D. R. P. Nr. 22957) ist aus Eisen und feuerfesten Steinen construirt und enthält, wie Fig. 177 zeigt, die vollständige Feuerungsanlage. Die eisernen Theile im Unterbaue des Wagens sind von dem Brennkanale durch die am Wagen befestigten Führungen, welche sich in der mit Sand gefüllten Rinne bewegen, abgeschlossen und werden dadurch vor einem Verschmelzen bewahrt. Die Sohle des Brennwagens ist von beiden Seiten nach der Mitte zu geneigt, um eine grössere Haltbarkeit des Einsatzes zu bewirken. Die Feuerungsanlage besteht aus den Rostflächen *c* und dem darunter befindlichen Aschenkasten *f*, welche beide mit einer eisernen Klappe geschlossen sind. Diese Klappen werden geöffnet, sobald als der Brennwagen in den mittleren Raum des Kanales tritt, an dessen Seite ein kleiner Vorbau sich befindet, von welchem aus die Heizung durch Thüren bewirkt wird [1]).

Fig. 177.



W. Eckhardt in Dortmund (*D. R. P. Nr. 25003) empfiehlt den sogen. Ringöfen einen sternförmigen Grundriss (Fig. 178) oder eine *T*-, *U*-, *H*- oder auch *Y*-Form zu geben, um die Oefen den jeweiligen Platzverhältnissen anzupassen. Ausserdem gewähren diese Grundformen seiner Angabe nach Betriebsvortheile, wie bequemes Ein- und Auskarren der Waare, Zutritt des Lichtes und gleichmässiges Fortschreiten des Betriebes und möglichst leichte Anbringung aller zur Erzeugung guten Materials als vortheilhaft anerkannten Einrichtungen (wie Schmauchkanäle u. dergl.), und eignen sich zur direkten Befeuerung als auch zur Gasfeuerung; für letztere Befeuerung lassen sich die Generatoren so anbringen, dass das Gaskanalnetz vereinfacht und verkürzt werden kann. Die Oefen sollen zum Brennen von Ziegeln, Kalk, Cement und Gyps dienen.

Fig. 178.



H. Gliot in Eschborn (*D. R. P. Nr. 29440) empfiehlt Zwischenwände zur Theilung des Ringofens [2]).

O. Hertrampf in Breslau (*D. R. P. Nr. 26362) will bei Ringöfen möglichst kurze Hitzeleitungen anwenden. Aus den abzukühlenden Kammern wird die Hitze durch die Einfeuerungslöcher *a* (Fig. 179 und 180), die an dieselben sich anschliessenden Zweigkanäle

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 251 S. *79.

[illegible]ntschrift ist dadurch bemerkenswerth, dass die Figuren dem Sk[illegible] Quartaners entnommen sein könnten. F.

b und *c* sowie durch die Glocke *d* nach dem in der Mittelwand liegenden Hitzeleitungskanale *e* geführt. Alsdann wird die zur vorzuschmauchenden Kammer gehörige Glocke *d* sowie die entsprechende Glocke *f* des Rauchsammlers gezogen und dadurch die Hitze aus *e* durch die entsprechenden Kanäle *c*, *b* und Einfeuerungslöcher *a*, welche gleichmässig über der Kammer vertheilt sind, in die vorzuschmauchende Kammer geleitet; das Material wird hier von oben geschmaucht und der Gasstrom zieht durch die Kanäle *u* in den Rauchsammler *v*. Zum weiteren Vorschmauchen von oben wird Luft von aussen in die durch die Umfassungs-

Fig. 179.

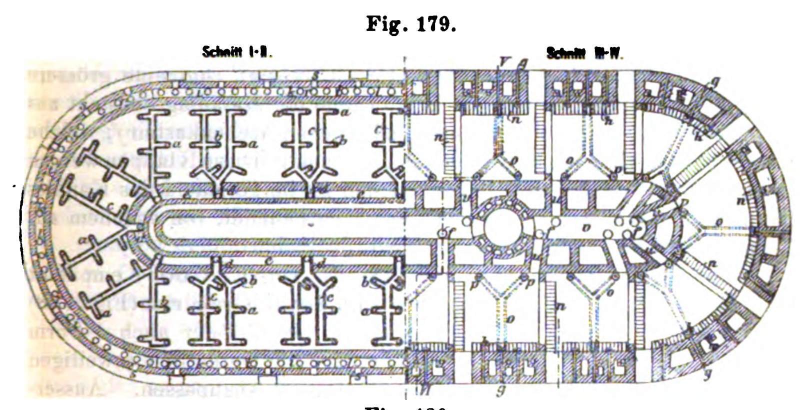
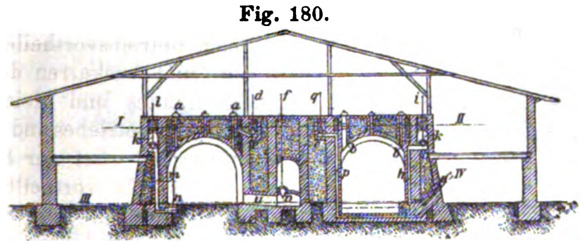


Fig. 180.



mauern hindurchgehenden, unter der Herdsohle fortlaufenden Kanäle *o* und von hier in den an der Innenwand der einzelnen Kammern befindlichen Schacht *p* geleitet. Hier wird die kalte äussere Luft durch das umspielende Feuer der brennenden Kammer erhitzt, kommt heiss durch die Glocken *q* in den Kanal *e* und geht, wie vorher angegeben, aus *e* durch *c*, *b* und *a*. in die vorzuschmauchende Kammer, schmaucht hier das Material von oben und entweicht mit den abgehenden Dämpfen durch die Glocken *f* nach dem Rauchsammler. — Um nun ein Vorschmauchen von unten zu bewirken, ohne aus den abgebrannten Kammern Hitze zu entnehmen, welche sämmtlich für das Schmauchen von oben verbraucht wird, führt man kalte Luft von aussen durch Kanäle *g* in die Röhren *h*, welche sich an der Aussenwand der einzelnen Kammern befinden und vom Feuer der brennenden Kammer umspielt werden, so dass die kalte Luft erhitzt wird. Aus den Röhren *h* wird die heisse Luft nun durch

die Glocken *i* in den um den ganzen Ofen laufenden Hitzeleitungskanal *k* geleitet; alsdann werden die Glocken *l* sowie die Glocken *f* des Rauchsammlers der vorzuschmauchenden Kammer gezogen. Die erhitzte Luft wird durch Kanäle *m* und *n*, welche letzteren mittels Rollschicht in Zwischenräumen überdeckt sind, in die vorzuschmauchende Kammer geleitet, schmaucht hier das Material von unten und zieht mit den abgehenden Dämpfen durch die Glocke *f* nach dem Rauchsammler. — Der um den ganzen Ofen befindliche Schürraum wird in der Gewölbehöhe überdeckt und abgedielt: auf diese Dielung wird das vorzutrocknende Material gestellt. Es wird alsdann die nicht mehr zum Vorschmauchen von unten erforderliche Hitze durch die Glocken *i* in den Hitzeleitungskanal *k* geleitet, darauf die Glocken *l* zugestellt, hingegen die Glocken *r* gezogen und die Hitze durch die Kanäle *s* nach dem auf der Abdielung des Schürraumes befindlichen Rohmateriale getrieben, wodurch dasselbe, ohne besonderes Brennmaterial zu verbrauchen, getrocknet wird. Am Ende jeder Kammer ist im Kanale *k* ein stellbarer Schieber *t* angebracht, welcher die Hitze für die zu schmauchende Kammer und den zu trocknenden Theil des Schürraumes absperrt.

Der Ringofen mit Gasheizung von C. Emmel in Hörde (*D. R. P. Nr. 27 732) besteht, wie Fig. 181 bis 183 zeigen, aus zwei

Fig. 181.

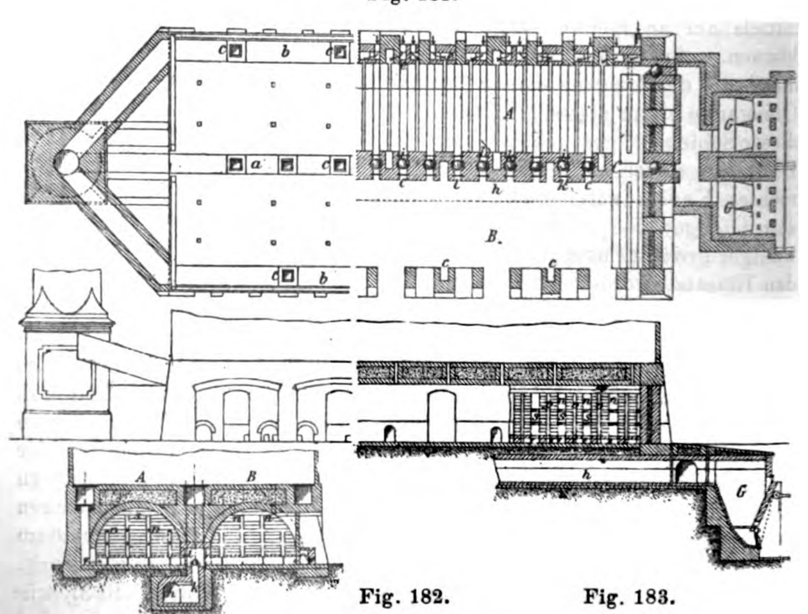


Fig. 182. Fig. 183.

durch eine Mittelmauer getrennten Gängen *A* und *B*, welche an den Kopfenden durch schmale Umgänge *C* mit einander verbunden sind.

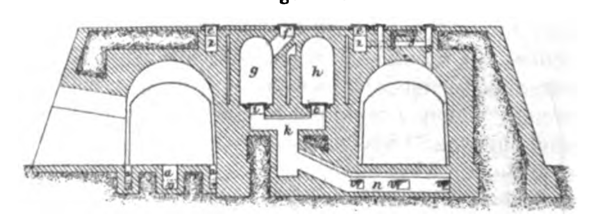
Ein Zug *a* liegt oben in der Mittelmauer und zwei Züge *b* in den äusseren Umfassungsmauern. Die Verbrennungsgase treten auf der Ofensohle in lothrechte Schächte *c*, welche mittels Glocken von oben her verschliessbar sind, in die zum Schornsteine führenden Hauptkanäle *a* und *b*. Zur Aufnahme und Erhitzung der bei jeder Feuerstelle eintretenden äusseren Luft dienen Räume *e*, welche durch Wölbungen in den äusseren Ofenmauern gebildet sind. Diese Räume werden nach dem Ofeninneren hin durch einen halben und aussen durch einen Ziegelstein in Lehm vermauert, jedoch die erforderlichen Zugöffnungen berücksichtigt. In den freien Raum *e* zwischen den beiden Mauern tritt die zu erhitzende frische Luft ein und aus diesem dann in wagerechte Kanäle, welche aus zu brennenden, auf die hohe Kante möglichst dicht gegen einander gestellten Ziegelsteinen gebildet werden. Mit ebensolchen Steinen werden diese Kanäle auch möglichst dicht abgedeckt; an den Punkten aber, welche den auf gleiche Weise hergestellten Gasschächten in der Längenrichtung des Ofens gegenüber liegen, werden Luftschlitze *s* bis unter das Ofengewölbe geführt, die an einigen Stellen durch wagerechte Züge mit den Gasschächten *v* in Verbindung stehen. — Die Gase werden in Generatoren *G* erzeugt, ziehen aus diesen in einem unter der Ofensohle längs der Mittelmauer hinwegführenden Hauptgaskanale *h* hin, von welchem aus an bestimmten Stellen Abzweigungen nach den in der Scheidemauer ausgesparten und bis zur Ofensohle aufsteigenden Schächten *k* führen, welche mittels der an Ketten hängenden Ventilkugeln *i* verschlossen werden können. Ausserdem sind aber noch feuerfeste Schieber *l* vorhanden, durch die der Ausgang eines Schachtes nach dem einen oder dem anderen Ofengange allein abgesperrt werden kann. Es wird immer nur der eine dieser Schieber *l* gezogen, welcher zu der zu befeuernden Kammer führt. Die Gase ziehen dann aus diesen Gasschächten in die erwähnten wagerechten Kanäle auf der Ofensohle, steigen in einzelnen Schächten *n* bis zum Ofengewölbe in die Höhe und treten durch die beliebig mehr oder weniger grossen Fugen von allen Seiten der Schächte in den Ofen zwischen den Einsatz, werden vom laufenden Feuer entzündet und verbrennen bei der Mischung mit frischer, erhitzter Luft. Hauptsache bei dieser Befeuerungsweise bleibt, dass die Schächte aus best geformten Steinen mit möglichst glatten Flächen gebildet werden, durch deren dichte Zusammenstellung nur da mehr Gase ausströmen, wo man es haben will, und bei deren Anwendung man nicht nöthig hat, die übrigen Fugen zu verstreichen. — Da sowohl die wagerechten Luftleitungskanäle, wie die damit in Verbindung stehenden Gas- und Luftschächte aus den zu brennenden Steinen gebildet und nach dem Brande gleich den anderen mit fortgenommen werden können, so ist nach der Entleerung der Ofenraum ganz frei, gleichwie bei anderen Ringöfen mit direkter Befeuerung.

O. Rost in Rakos, Budapest (*Oesterr. P. v. 15. Jan. 1883), will bei seinem sogen. Feldringofen in entsprechender Weise einen über dem Ofenkanale verschiebbar angebrachten Dom in Verbindung mit einem beweglichen oder feststehenden Schornsteine verwenden.

B. Hädrich in Eilenburg (*D. R. P. Nr. 23 946) versieht einen Ringofen mit ständiger Heizwand. Dieselbe besteht aus drei quer zur Ofenrichtung aufgeführten Mauern aus feuerfestem Materiale. Die beiden hinteren schliessen einen Raum ein, welcher durch Kanäle theils mit der freien Luft, theils mit Schmauchkanälen in Verbindung gebracht werden kann und nach Querkanälen hin durch Schlitze sich öffnet [1]).

Beim Ringofen zum Brennen von Dachziegeln von G. Jahn in Dahme und G. Schüler in Werbig (*D. R. P. Nr. 20841) wird die zum Vorschmauchen erforderliche Hitze aus den in Abkühlung stehenden Kammern von der zuströmenden kalten Luft aufgenommen, welche so erwärmt durch Schächte *a* (Fig. 184) und Zweigkanäle *v* nach dem Querkanale *n* geleitet wird, von wo aus dieselbe durch den Schacht *k* und das zu öffnende Ventil *c* in den Hitzeleiter *h* gelangt.

Fig. 184.



Hier geht die Hitze auf einem direkten Wege nach dem Kanale *n* der im Schmauchen befindlichen Kammer, welche durch Ventil *c* zugängig ist, und tritt dann durch *v* und *a* in die Kammer, schmaucht den Inhalt derselben auf dem Wege von unten nach oben aus, tritt, mit Wasser geschwängert, durch das Thonrohr *s* in den Sammelkanal *z* und von dort durch die mittels eines versetzbaren Rohres verbundenen Ventile *e* und *f* nach dem Rauchsammler *g* und von hier nach dem Schornsteine. Wenn nun der Kammerinhalt durch Berühren mit der von der kühlenden Kammer zuströmenden heissen Luft von der mechanisch gebundenen Feuchtigkeit zum grössten Theile befreit ist und somit das Schmauchen von oben nach unten auf die unteren Schichten nicht mehr nachtheilig einwirken kann, so wird zur völligen Beseitigung der Wassertheile im Kanale *z* ein Schmauchfeuer geschürt, welches, durch das Rohr *s* gehend, dieselbe Kammer in der Richtung von oben nach unten durchstreicht und durch die Kanäle *a*, *v*, *n* und das geöffnete Ventil *i*, durch welches auch die Rauchgase gehen, nach dem Rauchsammler *g* abgezogen wird.

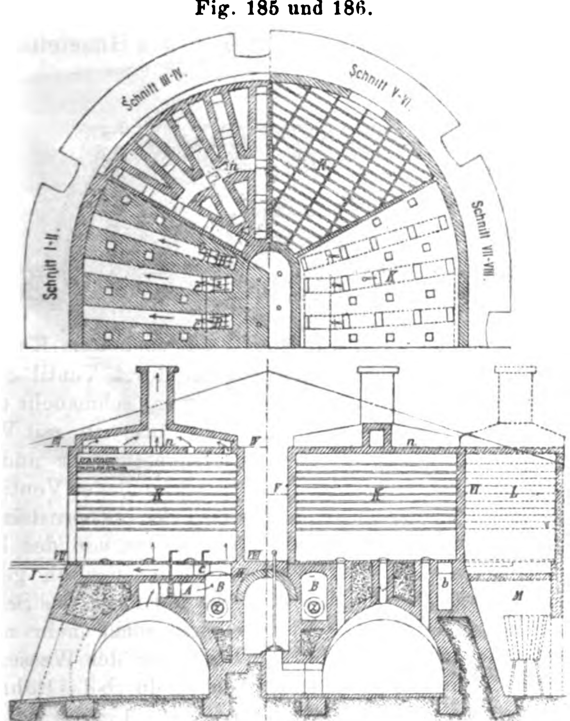
A. Siehmon in Budapest (Oesterr. P. v. 14. Oktober 1882) verwendet als Schmauchvorrichtung bei Ringöfen Schächte, welche in bekannter Weise durch Rohre mit Heizlöchern der anderen Kammer verbunden werden.

J. F. Rühne in Berlin (*D. R. P. Nr. 23 965) setzt geschlossene Trockenkammern auf Ringöfen. Aus jeder Brenn-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 254 S. *214.

kammer des Ofens wird durch mindestens einen verschliessbaren Kanal *A* (Fig. 185 und 186) die vorhandene Abwärme in den Ringkanal *B*, welcher auch doppelt etwa bei *b* vorhanden sein kann, geleitet. Durch diese Sammelkanäle wird auch etwa vorhandener Dampf zur Mitwirkung in Rippenröhren *z* geleitet. Aus diesen Sammelkanälen führen kleine Kanäle *c* die warme Luft über die Ofendecke bezieh. unter die Sohle der Trockenkammern. Auch diese Kanäle sind beliebig absperrbar und nach oben mit durchbrochener Decke versehen, welche entweder aus mit offenen Fugen gelegten Ziegeln, oder gelochten Blechen o. dgl. bestehen. Schliesslich ist eine Mitwirkung direkter Heizung oder Befeuerung mög-

Fig. 185 und 186.



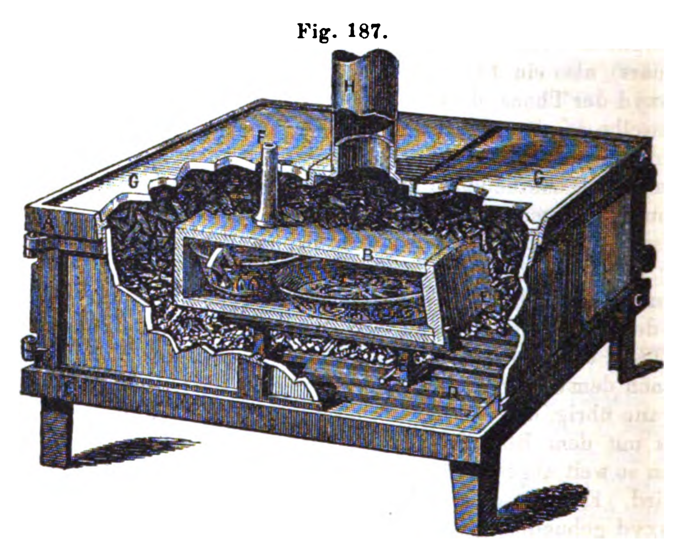
lich gemacht durch Ausbau der Trockenkammer *K* über den Ofen hinaus, den punktirten Linien in Fig. 186 entsprechend, wodurch die Trockenkammer um den Raum *L* vergrössert wird, unter welchem der Heizraum *M* zur Aufnahme eines weiteren Heizapparates entsteht. Zur Regelung des Abzuges der Trockenluft, welche durch die stets offenen Thüren einströmt, ist die Decke *n* durchbrochen und mit Schiebern versehen.

J. H. Cohrs in Hamburg (*D. R. P. Nr. 23975) will die Trockenkammern zwischen den Ringofen und eine äussere Umfassungsmauer legen.

F. Hoffmann in Berlin (*D. R. P. Nr. 28 673) lässt zu gleichem Zweck die in dem, den Ofen umgebenden Ofenhause erwärmte Luft durch ein oben in das Ofenhaus einmündendes Rohr absaugen und durch längliche an beiden kurzen Seiten durch Thüren dicht verschliessbare Trockenkammern führen. Durch die Trockenkammern gehen der Länge nach Geleise, auf welchen die mit Ziegeln besetzten Gerüste eingefahren werden.

Der tragbare Ofen zum Einbrennen von Glasurfarben von Lacroix[1]) besteht aus einem Kasten *AC* (Fig. 187), auf dessen Rost *D* mittels kleiner Stützen *E* die mit Gasabzugsrohr *F* versehene

Fig. 187.



Muffel *B* steht. Der Kasten ist mit Deckeln *G* und mit einem Schornsteine *H* versehen. Die Malerei auf Porzellan wird mittels Farbstiften hergestellt.

Der deutsche Verein für Fabrikation von Ziegeln[2]) hat den Brennstoffverbrauch bei verschiedenen Ofenconstructionen auf Grund von 28 beantworteten Fragebogen zusammengestellt. Beim Ringofen ergibt sich für 1 Kubikm. Ofenraum bei Braunkohlenthon 52 Kilogrm. Steinkohle, bei Bergthon 56, bei Flussthon 58 und bei Mergelthon 61 Kilogrm. Letztere Zahl ist wohl durch die erforderliche Austreibung der Kohlensäure bedingt, während gewöhnliche Mauersteine aus Braunkohlenthon des besseren Bindevermögens wegen den geringsten Brennstoffaufwand erfordern. Verblender erfordern wegen des langsameren Brennens mehr Kohle. — Auf 1 Kubikm. Ofenraum kommen 242 bis 360 Stück Ziegel. Die Grösse der Kammern scheint auf den Brennstoffverbrauch ohne Einfluss zu sein.

1) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 11 S. 218.
2) Thonindustriezeit. 1884 S. 92.

W. Schumacher[1]) bespricht das Weissbrennen der Thonwaaren. Wenn man Eisenoxyd in nicht zu grossem Mengenverhältniss in Bi- und Trisilicate von Alkali, Alkali-Bleioxyd, mit geringerem Verhältniss des Letzteren, oder Alkali-Kalk einschmilzt, erhält man bekanntlich grüne Gläser; im Vergleich mit anderen färbenden Metalloxyden sind die Färbungen des Eisens in den erwähnten Verbindungen schwach. Das gleichzeitige Vorkommen von Thonerde scheint das Grüne dieser Gläser noch mehr abzuschwächen. Man nimmt an, dass in diesen Fällen das Eisenoxyd sich in Oxydul verwandele, ohne dass anderweitige oder besondere Reductionsprocesse dazu nöthig wären. Entsprechende Versuche ergaben nun, dass der Cornishstone (ein Gemenge von Feldspath und Quarz), also ein Thonerde-Alkali-Silicat, ein Mittel ist, welches das Eisenoxyd der Thone, d. h. des fetten Thones und des Kaolins aufnimmt, um dasselbe in die grünliche Alkaliverbindung umzuwandeln. Dazu ist aber erforderlich, dass der Feldspath wirklich flüssig wird, um mit dem auf den Thontheilchen abgelagerten Eisenoxyd in Reaction treten zu können. Kommt der Feldspath gar nicht zum Erweichen, so tritt das Eisenoxyd mit seiner Farbe hervor, das Biscuit ist röthlich und die Glasur gibt der Waare ein röthlichgelbliches Ansehen, die schwache Blautönung durch Kobalt verschwindet unter dem überwiegenden Roth. Wenn der Feldspath erweicht, wird der hier in Rede stehende Process einen Theil des Eisenoxydes bereits verbrauchen, die Farbe der Waare wird nach dem Glasiren zwar reiner, es bleibt immer aber noch ein Stich in's Graue übrig, der von der Vermischung des zurückgebliebenen Eisenoxydes mit dem Blau des Kobalts herrührt, nachdem die Farbe des ersteren so weit abgeschwächt ist, dass der Stich in Blau nicht mehr übertönt wird. Erst mit dem völligen Schmelzen des Feldspathes kann alles Eisenoxyd gebunden werden, und das Grün der neuen Eisenverbindung verschmilzt mit dem Blau zu einem Stich in reines Blau. Die zu diesen Versuchen verwendete Masse enthielt verhältnissmässig viel Eisenoxyd; für reinere Massen scheint die Erweichung des Feldspathes zur Erzielung eines guten Resultates zu genügen. — Bemerkenswerth ist, dass das chinesische Porzellan einen kräftigen Stich in Grün zeigt und diese Färbung offenbar der Aufnahme des reichlich vorhandenen Eisenoxydes in eine Alkaliverbindung verdankt. Reicher Gehalt an Alkalien befähigen es hierzu um so mehr, als auch die Temperatur hoch genug geht, um die Alkali- oder Thonerde-Eisenoxydulverbindung zum vollständigen Schmelzen zu bringen. Vom Brennen in einer reducirenden Atmosphäre, wie bei unserem Porzellan, ist bei dem chinesischen jedenfalls keine Rede. — Um die Processe der Steinzeugherstellung zu studiren, brannte Schumacher Gefässe von einem nassauischen Steinzeugthone in einem kleinen Ofen, welcher im Verhältniss zu seinem Rauminhalt einen grossen Herd und dabei eine kleine Abzugsöffnung hatte. Während des ganzen Brandes war die Luft derart reducirend, dass z. B.

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 154.

bleihaltige Glasuren gar nicht darin gebrannt werden konnten. Der betreffende Thon brannte sich an schwachen Stellen eines Steingut-Biscuitofens schon dicht und hatte alsdann eine graugelbliche Farbe, die im vollen Steingut-Biscuitfeuer mehr röthlich und durchaus schmutzig wird; er gehörte mit zu jenen alkalireichen Steinzeugthonen, welche nach Seger nicht nur körnigen Feldspath enthalten, sondern deren Thonsubstanz auch noch mit Alkaliverbindungen vereinigt ist. Neben den Steinzeuggefässen wurden auch noch Gegenstände aus einem fetten, feuerfesten, humusreichen Thone mit Feuerstein soweit gemagert, dass er sich verarbeiten liess, und aus Steingutmasse (mit röthlich brennendem Kaolin) und zwar alles frei eingesetzt. Wenn nun der Brand soweit getrieben wurde, dass der Steinzeugthon ziemlich fest, dabei aber noch porös war, zeigte er eine reinweisse Farbe. Der mit eingesetzte fette Thon hatte seine gewöhnliche lichtgraugelbe Farbe, und der Steingutscherben war röthlich. Die Temperatur war nicht bis zum Erweichen des Feldspathes (Cornishstone) gestiegen. Darnach ist das Weissbrennen einer kräftigen Reduction des Eisenoxydes zuzuschreiben. Dass die reducirende Atmosphäre auch auf den anderen Thon und die Steingutmasse eingewirkt haben musste, unterliegt keinem Zweifel; auffallend ist hier jedoch, dass bei Thon und Steingutmasse sich dies Resultat der Reduction nicht erhalten hat, während dies doch bei dem Steinzeugthon der Fall gewesen sein muss. Bei der Steingutmasse wenigstens müsste doch das Eisenoxyd demselben Process verfallen sein, wie bei dem Steinzeugthon, denn in beiden sind alkalihaltige Schmelzmittel vorhanden, die das Eisenoxyd auflösen könnten, was allerdings bei dem feuerfesten, fetten Thon nicht der Fall ist. Der Unterschied wird eben in der verschiedenen Schmelzbarkeit der Alkalisilicate liegen. Wenn man bei Feldspath-Steingut gleichzeitig auch Kalk anwendet, hat man es gewöhnlich mit Rohmaterialien zu thun, welche nicht rein genug sind, um sie mit blossem Feldspathzusatz zu einer genügenden Waarenfarbe zu bringen. 3 bis 5 Proc. Kalk sollen da nachhelfen, und dürfte dieses, Reinheit des Kalkes vorausgesetzt, in der Regel auch gelingen. Man geht dabei bis zur Erweichungstemperatur des Feldspathes. Es ist nun häufig beobachtet, dass bei derartigem Steingut ein Ueberschreiten jener Temperatur das Weiss beeinträchtigt, und ein mehr oder weniger starker Stich ins Gelbe eintritt, der auch schon beim Biscuit sichtbar ist. Wo solche Massen in Anwendung sind, kann man oft genug sehen, dass dieselbe Masse oft neben einander gelbe und weisse Stücke gibt. Die Beschaffenheit der Flamme scheint daher keinen Einfluss zu haben. Ob das Eisenoxyd in Folge der Aufnahme grösserer Mengen von Kalk verhindert worden ist, in das schmelzende Alkali-Thonerdesilicat aufgenommen zu werden und nun die Farbe des Eisenoxydes durch die durchscheinende neue, glasartige Verbindung zur Geltung kommt oder der schmelzende Feldspath durch gleichzeitige Aufnahmen von Kalk und Eisenoxyd eine an und für sich gelbe Verbindung, d. h. ein Silicat bildet, in welchem durch den Kalk das Eisenoxyd verhindert wird, die wenig

intensive grünliche Verbindung zu bilden, ist noch fraglich. Von Kobaltbläuung ist in solchen Fällen abgesehen oder es wird die Glasur etwas gebläut. Massen, welche neben dem beim Feldspath-Steingut üblichen Feldspathgehalt auch noch eine erhebliche Menge Kalk enthalten, sind nicht besonders empfehlenswerth. — Beim sogen. Kalk-Steingut werden 10 bis 20 Proc. Kalk oder Kreide in Anwendung gebracht, wobei der Kalk in erster Reihe die chemischen Beziehungen des Scherbens zur Glasur zu regeln hat, in zweiter Reihe aber auch mit seiner Masse entfärbend wirkt, vorausgesetzt, dass er sich weiss brennt. Sowohl bei Anwendung von weissbrennendem Kalk, als bei Kreide beobachtet man gewöhnlich, dass ein Ueberschreiten der richtigen Gartemperatur des Scherbens die Farbe desselben erheblich verschlechtert, die Waare wird dann gelblich oder graugelblich; und da überhaupt bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur der Garbrand liegt, so kann das Ueberschreiten derselben um so leichter stattfinden. Neuerdings ist man vielfach auf niedere Procente Kreide (6 bis 8 Proc.) zurückgegangen, ohne der sonstigen Qualität zu schaden. Unter solchen Verhältnissen würde die Verschlechterung der Farbe beim Ueberschreiten der Gartemperatur lediglich schon in der Farbenveränderung der Kreide zu suchen sein, und wäre der Ersatz dieser durch einen rein weissbrennenden Kalk um so mehr angezeigt, als dann eine höhere Gartemperatur in Anwendung gebracht, und der Waare eine grössere Festigkeit gegeben werden könnte. Wenn aber, wie z. B. viel in Süddeutschland, bei Anwendung rein weissbrennenden Kalkes durch Ueberschreiten der niedrigen Gartemperatur Farbenverschlechterung eintritt, so haben wir die Ursache in der Regel in der Verwendung unreiner Thone u. dgl. zu suchen. Aber auch unter diesen Umständen tritt die Erscheinung nicht immer ein. — Heute zum Theil noch, früher aber allgemein glaubte man in Süd- und Südwest-Deutschland, ohne nassauischen Steinzeugthon kein Steingut machen zu können und hatte dieser Vallendarer Thon oder die Koblenzer Erde eine solche Berühmtheit erlangt, dass er nicht nur in Frankreich benutzt wurde, sondern selbst in der Steingutfabrik zu Rörstrand in Schweden, wo ihn Brongniart 1824 fand, die Grundlage der Fabrikation bildete. Diese Thone sind Steinzeugthone, welche sich durch einen grösseren Gehalt an Alkali auszeichnen, der zum grossen Theil mit der Thonsubstanz vereinigt ist und diese schon bei niedriger Feuertemperatur erweichbar macht. Das Steingut, von dem hier die Rede ist, zeichnet sich zunächst durch einen hohen Gehalt an gemahlenem Quarz aus, enthält ausserdem aber auch noch 10 und mehr Proc. Kalk; wenn nun dazu auch noch gering plastische Kaoline kommen, so muss eine Masse entstehen, welche wenig Festigkeit durch Brennen erhalten würde, falls nicht durch ein Schmelzmittel eine Frittung und dichtere Zusammenlagerung der Massetheilchen zu Stande käme. Und dies bewirkt eben Vallendarer Thon. Die Entfärbung dieses Thones geschieht durch das Uebergewicht der weissbrennenden Stoffe der Masse und setzt voraus, dass keine Temperatur eintritt, bei welcher die Alkalien des erweichenden Thones Kalk mit in

den Glasbildungsprocess hineinziehen. Tritt eine solche Temperatur aber ein, so zeigt sich mehr oder weniger starke Gelbfärbung des Scherbens und der Waare. Niedrige Gartemperatur ist deshalb eine Bedingung dieses Steingutes und dadurch sind seine vielen sonstigen ungünstigen Eigenschaften gegeben, doch war es möglich, mit der leichten Schmelzbarkeit der Alkaliverbindungen im Vallendarer Thone den grossen Mengen unplastischer Stoffe in der Masse eine solche Dichtlagerung ihrer Theilchen zu geben, dass die Festigkeit gross genug wurde, um eine brauchbare Waare zu erzielen, wenigstens brauchbar in einem gewissen Grade. Ehe man den Nassauer Thon kannte bezw. ihn zu Steingut in Anwendung brachte, setzte man (in Süd- und Südwest-Deutschland) der Masse eine schmelzbare Alkalifritte zu. Man schmelzte Soda und Quarzsand etwa im Verhältniss von 1 Aeq. Soda zu 7 bis 8 Aeq. Kieselsäure zusammen und gab diese Fritte bis zu 20 Proc. der Masse mit dem Rohsand auf die Mühle zum Feinmahlen. Die Fritte wird aus einem Gemenge von Wasserglas und ungelöstem Sande bestehen. Das erstere löst sich beim Mahlen auf und bei der Mischung des Mahlgutes mit den Thonen vertheilt es sich auf alle Theilchen der Masse bezw. auch auf die Theilchen des Thones. Ein derartiges Steingut wurde in der damals schon bewährten Steingutfabrik von Utzschneider in Saargemünd noch in den dreissiger Jahren dargestellt, scheint bald nachher aber allgemein verschwunden zu sein, obgleich man damit ein wirksames Mittel für die Verdichtung von Massen bei niedrigen Gartemperaturen hat; allerdings kann damit auch unter gewissen Umständen die Festigkeit der Waare im Feuer beeinträchtigt werden. Nassauischer Steinzeugthon brannte sich in reducirender Atmosphäre weiss und blieb weiss, trotzdem schliesslich doch eine oxydirende Atmosphäre eingewirkt hatte. Dieser Thatsache gegenüber möchte man fragen, ob die Mitwirkung des reducirenden Brandes in der Steingutfabrikation nicht auch zur Verwendung kommen könnte, dort wenigstens, wo durch stärkere Eisenverunreinigungen die Herstellung einer weissen Waare mit Schwierigkeiten verbunden ist. — Biscuit, welches unter reducirenden Einflüssen zur Gare gelangt ist, darf beim Glattbrande nicht zu lange oxydirenden Einflüssen ausgesetzt werden, wie es der Fall sein würde, wenn man schwer schmelzende Glasuren in Anwendung bringen wollte, welche während einer längeren Periode das Biscuit im glühenden Zustande der oxydirenden Luft aussetzen. Durch eine längere Einwirkung solcher dürfte wohl kaum die unter Reduction entstandene Eisenverbindung unbeeinflusst bleiben. Leicht schmelzbare Glasuren oder eine sehr leichtschmelzbare Fritte in der Glasur dürften den nöthigen Schutz gewähren.

Die Glasur von Kacheln und Fliesen fällt stets an den Rändern ungleichförmig aus, weshalb die Ränder vor Benutzung abgesprengt und dann glatt geschliffen werden müssen. Um dieses zu erleichtern, werden nach G. A. Seidel in Dresden (D. R. P. Nr. 28033) vor dem Brennen und Glasiren in der Nähe der Ränder tiefe Einschnitte gemacht, welche der endgültigen Form der Kachel entsprechen. Diese Einschnitte

werden durch Chamottemehl oder nicht schmelzenden Thonstaub ausgefüllt, so dass nach dem Auftragen der Glasur und Einbrennen die Kachelränder an den Einschnitten sich leicht abbrechen lassen und nur eines geringen Nachschleifens bedürfen.

L. Seiler in Bayreuth (D. R. P. Nr. 25 649) verflüchtigt zur Herstellung von dunkelbraunem, sogenanntem Creussener Steinzeug in dem stark weissglühenden Ofen eine Masse aus Kochsalz, Potasche, Kupferasche und Borsäure, wobei der Ofen nicht geschlossen wird.

Bei der Herstellung von Glasuren gibt nach Heinecke [1]) eine Fritte nach der Formel $10SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : K_2O : CaO : PbO$, ein ziemlich zähflüssiges Glas, welches bei Silberschmelzhitze auf dem Scherben von Veltener Thon geschmolzen, glasurrissig wird. Vermindert man den Thonerdegehalt und mischt die Glasur in den Verhältnissen $8{,}25SiO_2 : 0{,}5Al_2O_3 : Na_2O : K_2O : CaO : PbO$, so wird das Glas dünnflüssiger, bekommt in Silberschmelzhitze matte Flecken und wird glasurrissig. Als man diese Scherben längere Zeit den Einwirkungen der Atmosphäre aussetzte, zeigten sich an den matten Stellen weissliche Ausschläge, ein Beweis, dass die Basen der Glasur an diesen Stellen nicht in dem Maasse an Kieselsäure gebunden sind wie an den Stellen, an denen die Glasur dicker liegt, dass das Silicat an diesen Stellen sich den einfachen Silicaten, welche im Allgemeinen leichter zersetzbar sind als höhere Silicate, mehr genähert hat. Nimmt man zur Erzielung bleifreier Glasuren: $10{,}5SiO_2 : Al_2O_3 : K_2O : Na_2O : 2BaO$, so erhält man eine grünlich weisse, durchscheinende Schmelze, welche auf dem Scherben gebrannt, einen blanken, weisslichen Ueberzug liefert, der glasurrissig und in den dünnen Lagen matt ist. Die Schmelze: $10{,}5SiO_2 : Al_2O_3 : K_2O : Na_2O : ZnO : BaO$ ist mehr glasig als die vorhergehende und lässt auf der Oberfläche Zeichen eines krystallinischen Gefüges sehen; sie hält auf dem Scherben und hat in den dünnen Lagen ebenfalls matte Flecken. Doch hat sie nicht das schöne glasartige Aussehen, den Spiegel, welchen eine gute Glasur haben soll. Geht man in dem Thonerdegehalte herab und bildet die Schmelzen nach den Formeln:

$$8{,}25SiO_2 : 0{,}5Al_2O_3 : Na_2O : K_2O : 2BaO \text{ und}$$
$$8{,}25SiO_2 : 0{,}5Al_2O_3 : Na_2O : K_2O : BaO : ZnO,$$

so werden die Gläser dünnflüssiger; sie haben beide krystallinische Ablagerungen und halten nicht auf dem Scherben. Die glasirten, gebrannten Scherben zeigen, nachdem sie lange Zeit den Einflüssen der Luft ausgesetzt gewesen sind, weissliche Ausblühungen, die an Baryt ärmere nur an den Glasurrissen, die an Baryt reichere dagegen hat einen weisslichen Ueberzug über die ganze glasirte Fläche bekommen.

Versuche mit den Schmelzen:

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 22.

I) $14SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : K_2O : BaO : ZnO$,
II) $17,5SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : K_2O : BaO : ZnO$ und
III) $21SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : K_2O : BaO : ZnO$,

ergaben, dass mit steigendem Kieselsäuregehalte die Transparenz der Schmelzen zunimmt und die krystallinischen Ausscheidungen verschwinden, dass die Schmelzen aber eine höhere Temperatur zum vollständigen Durchschmelzen erfordern und zähflüssiger werden. Auf dem Scherben geschmolzen, gaben alle drei Gläser blanke Glasuren; doch zeigten sie Spuren einer milchigen Trübung, welche bei der dreifach sauren Glasur III am stärksten bemerkbar wurde. Die Glasur I hielt nicht auf dem Scherben. Der Glasur II entsprechen folgende Mischungsverhältnisse: 55,4 Th. Feldspath, 7,9 Th. calcinirte Soda, 4,8 Th. Salpeter, 19,7 Th. kohlensaurer Baryt, 8,1 Th. Zinkoxyd und 68,4 Th. Quarzsand. Um diese Glasuren bei niederer Temperatur flüssig zu machen, wurde ein Theil der Kieselsäure durch Borsäure ersetzt:

I) $8,4SiO_2 : 2,1B_2O_3 : Al_2O_3 : K_2O : Na_2O : BaO : ZnO$,
II) $10,5SiO_2 : 3,5B_2O_3 : Al_2O_3 : K_2O : Na_2O : BaO : ZnO$,
III) $14,0SiO_2 : 3,5B_2O_3 : Al_2O_3 : K_2O : Na_2O : BaO : ZnO$ und
IV) $17,5SiO_2 : 3,5B_2O_3 : Al_2O_3 : K_2O : Na_2O : BaO : ZnO$.

Alle diese Schmelzen waren durchsichtige Gläser, I und II leichter flüssig, III und IV schwerer flüssig. Auf dem Scherben geschmolzen, waren sie sowohl in den dünnen, als dicken Lagen blank und zeigten keine matten Flecke. Die Glasuren I, II und III hatten Glasurrisse bekommen, während die Glasur IV ohne Risse geblieben ist und alle Eigenschaften einer guten Glasur zeigt. Der Formel IV entsprechen folgende Verhältnisse: 55,4 Th. Feldspath, 7,9 Th. calcinirte Soda, 4,8 Th. Salpeter, 19,7 Th. kohlensaurer Baryt, 8,1 Th. Zinkoxyd, 68,4 Th. feiner Quarzsand und 37,7 krystallisirte Borsäure. — Deckende Glasuren erhält man durch Einführen von Zinnoxyd an Stelle eines Theiles der Kieselsäure, z. B.:

$16SiO_2 : 1,5SnO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : K_2O : BaO : ZnO$ und
$19,5SiO_2 : 1,5SnO_2 : Al_2O_3 : Ka_2O : K_2O : BaO : ZnO$.

Diese Schmelzen haben das Aussehen geschmolzenen, weissen Emails und halten auf dem Veltener Thonscherben. Die Glasur:

$16SiO_2 : 1,5SnO_2 : 3,5B_2O_3 : Al_2O_3 : K_2O : Na_2O : BaO : ZnO$

entspricht den Anforderungen, welche man an eine gute deckende Glasur stellt: sie lässt den Scherben nicht durchscheinen, ist vollständig weiss, fliesst gut, hat bis jetzt keine Haarrisse bekommen und sich weder durch Einwirkung des Scherbens bei der Schmelztemperatur, noch durch Einwirkung der Atmosphäre während 2 Jahren verändert; sie enthält annähernd 12 Proc. SnO_2. Folgende Mischung entspricht den angeführten Molekularverhältnissen: 55,4 Th. Feldspath, 7,9 Th. calcinirte Soda, 4,8 Th. Salpeter, 19,7 Th. kohlensaurer Baryt, 8,1 Th. Zinkoxyd, 59,4 Th. feiner Quarzsand, 22,5 Th. Zinnoxyd und 37,7 krystallisirte Borsäure.

Wenn man durchsichtige oder opake f a r b i g e G l a s u r e n machen

will, welche annähernd denselben Schmelzpunkt haben wie eine der oben erhaltenen farblosen oder opaken Glasuren, so vermindert man die Molekularverhältnisse der gesammten Flussradicale (R_2O) gleichmässig und rechnet gleiche Moleküle färbender Radicale in die Formel. Ein Gehalt von 5 Proc. färbenden Radicals genügt bei durchsichtigen Glasuren, um eine lebhafte Färbung hervorzubringen. Durch Mischen der so gefärbten Glasuren unter einander und mit farbloser Glasur lässt sich eine beliebig grosse Palette gefärbter Glasuren herstellen. Will man zum Färben Chromoxyd verwenden, so thut man gut, dasselbe an Stelle von entsprechenden Molekülen Thonerde in die Formel einzurechnen. Bei den opaken Zinn haltigen Glasuren ist etwas mehr Farbradical erforderlich, um eine gleich kräftige Färbung wie bei den durchsichtigen zu bewirken. — Aus den verschiedenen Versuchen ergibt sich, dass Thonerde haltige, aus mehreren Flussradicalen zusammengesetzte Gläser durchsichtiger sind, als die weniger Flussradicale enthaltenden derselben Constitution. Glasuren aus schwerer glasbildenden Bestandtheilen müssen an Kieselsäure reicher zusammengesetzt sein, als Gläser aus leichter glasbildenden Bestandtheilen, damit sie durch Einwirkung des Scherbens bei höherer Temperatur oder durch Einwirkung der Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur nicht versetzt werden können. Saure und Thonerde haltige Glasuren werden schwerer durch die Basen des Scherbens nach Eintreten der Schmelztemperatur zersetzt (entglast), als weniger saure und Thonerde haltige Glasuren. Ein gewisser Gehalt von Borsäure verhindert ebenfalls das Entglasen der Glasur durch die Basen des Scherbens. Kalk haltige Glasuren haften nicht auf einem stark Kalk enthaltenden Scherben, wie der Veltener Thonscherben.

W. Schumacher[1]) bespricht das Glasurabspringen beim Steingute. Der Fehler besteht bekanntlich darin, dass von dem Rande der Teller u. dergl. die Glasur abspringt, oder auch selbst an stark gewölbten Flächen sich abschält. Die Ursache ist in einer Spannung zwischen Glasur und Scherben zu suchen, welche namentlich im Scherben selbst liegt — und zwar in einer Schicht parallel der Glasur — und hier zu einer Trennung der Scherbentheilchen führt. Dass ein hoher Gehalt an Kieselsäure diese Spannung wesentlich veranlasst, hat schon Seger (vgl. J. 1882. 609) nachgewiesen; doch tritt die Erscheinung auch dort auf, wo für gewöhnlich ein Uebermaass an freier Kieselsäure im Verhältnisse zur Glasur nicht angenommen werden kann, oder überhaupt der Scherben nicht an Kieselsäure reich ist. In jenem ersteren Falle kann durch einen grösseren Gehalt an Kieselsäure, der für gewöhnlich zwar nicht zum Ränderabspringen führt, doch eine gewisse Empfindlichkeit herbeigeführt werden, bei welcher es nur der Mitwirkung einer Gelegenheitsursache bedarf, um die Erscheinung hervorzurufen. Mit Verhältnissen dieser Art werden wir es zu thun haben, wenn das Ränderabspringen sich bei einer sonst gesunden Waare von Zeit zu Zeit einmal

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 31.

vorübergehend zeigt. Unter den Gelegenheitsursachen wird die Verminderung der Mahlfeinheit des Kieselsäurematerials keine seltene sein. Denken wir uns eine Masse, welche im normalen Zustande schon so viel freie Kieselsäure durch den Thon und die zugeführten gemahlenen Kieselsäurematerialien enthält, dass sie mit dem Gehalte an Kieselsäure nicht weit von der Grenze entfernt ist, wo die Beziehungen zwischen Glasur und Scherben eine Spannung im Scherben mit Abspringen der Glasur erzeugen, so ist es erklärlich, dass eine solche Masse — man kann sie empfindlich nennen — nur eine kleinere Vermehrung der Kieselsäure oder eine Veränderung der Mahlfeinheit dieser zu erleiden braucht, um auf das Maximum der Spannung zu gelangen. In Wirklichkeit tritt nun in der Regel das Ränderabspringen nicht bei jedem Stücke, bei jedem Teller ein; unter vielen beschädigten gibt es auch immer gesunde. Dies weist darauf hin, dass die Veränderung des Kieselmaterials nicht allein die Ursache ist, sondern andere Umstände noch hinzukommen müssen, um das Abspringen der Ränder herbei zu führen. Und das ist die Scherbenspannung in Folge von Differenzen der Gefügedichtigkeit der gebrannten Waare. Die Spannung ist abhängig von Nebenumständen, z. B. zu grosser und zu geringer Wassergehalt der Masse, zu poröse Gypsform, trockene Form bezieh. stark saugende Form, starker Druck beim Ein- und Ueberformen, ungenügendes Abnehmen der Ränder, sowie Zusammentreffen dieser Verhältnisse. So kann ein Dreher beim Ueberformen von Tellern die Gewohnheit haben, während des Andrückens des Masseblattes mit den Händen auf den Rand des Blattes (des Tellers) stärker zu drücken; dieser Druck allein würde bei der betreffenden Masse jedoch noch keine Gefügedifferenzen herbeiführen, welche gross genug wären, das Ränderabspringen zu bewirken; nun bekommt der Dreher aber dazu noch eine Reihe von ganz trockenen Formen unter die Hände, welche die durch den stärkeren Druck bewirkte Gefügedifferenz erheblich vermehren, und der Fehler tritt bei diesen Stücken ein und zwar so lange, bis die Formen im Gebrauche wieder durch Wasseraufnahme schwächer saugend geworden sind. Dieser Dreher wird unter seinen Tellern immer einen Posten mit abgesprungenen Rändern haben, während ein anderer Dreher, selbst wenn er mit trockenen Formen arbeitet, bei derselben Masse gar keine hat und jener bei einer weniger empfindlichen Masse auch ohne Unglück arbeitet. Ränder von übergeformten Gegenständen werden, wenn irgend möglich, nach dem Abnehmen von der Form mit dem Polireisen oder auch mit dem Polirhorne geglättet und selbst etwas Masse dabei oft abgedreht bezieh. mit dem Polireisen weggenommen; je nachdem das Eisen mehr oder weniger wegnimmt, kann auch die Spannung durch Gefügedifferenz mehr oder weniger abgeschwächt oder ganz beseitigt werden, indem eben die gespannte Randschicht verschwindet. In einer Fabrik, die zeitweise sehr stark an Ränderabspringen zu leiden hatte, wurde beim Auftreten des Fehlers der Rand der Teller u. s. w. stark abgenommen und dies hatte immer guten Erfolg.

H. Seger[1]) bespricht den Einfluss der Schwefelsäure auf Glasuren. Ein von ihm geschmolzenes Bisilicat, mit Sulfaten gesättigt, enthielt 4 Proc., ein Trisilicat nur 2 Proc. Schwefelsäure, so dass das Bisilicat bei Aufnahme von Kieselsäure 2 Proc. Schwefelsäure abgegeben hatte. In der That gaben die vorher klar geschmolzenen Gläser auf dem Scherben, also mit Kieselsäure in Berührung, schaumige Massen. Dieser Vorgang dürfte die häufigste Ursache von Aufkochen und Eierschaligkeit der Steingutglasuren sein. Die Glasurbestandtheile, wie Bleiweiss, Soda, Potasche u. dergl., enthalten mehr oder weniger Schwefelsäure; zuweilen werden sogar Gyps und Schwerspath mit verwendet. Enthält nun die Fritte Sulfate und es wird weiterer Sand oder Thon zugesetzt, welche aus der Fritte eine sauere Glasur bilden, so tritt ein Austreiben der Schwefelsäure und damit eine Entwickelung von Gasen ein, welche die Glasur eierschalig bis grossblasig machen. Oft findet dabei noch eine Ausscheidung von Galle auf der Oberfläche statt, welche dieselbe gleichsam wie eine Fettschicht überzieht, sie blind macht. Am auffälligsten sind diese Erscheinungen, wenn die Glasur in der Muffel eingebrannt wird, weniger im Ofen. Der Brand geht in der Muffel rascher von statten, die Blasen haben nicht Zeit, bis an die Oberfläche zu kommen, hier zu platzen und sich dann wieder auszuebnen; ferner herrscht in der Muffel in der Regel eine oxydirende Atmosphäre, im Ofen dagegen oft eine zeitweise reducirende. Die Hervorbringung einer reducirenden Atmosphäre ist nämlich das einzige zuverlässige Mittel, um die Schwefelsäure aus der Glasur zu entfernen und die damit verbundenen Erscheinungen zu beseitigen, ein Mittel, welches allerdings mit Vorsicht angewendet werden muss. Seger schiebt, wenn die Muffel so hoch erhitzt ist, dass die Glasur sich eben schliesst, 2- bis 3mal kieniges Holz durch das Schauloch hinein, so dass sich die Muffel mit dickem Qualme erfüllt. Dies darf aber nicht früher geschehen, als bis die Glasur die Farben vollständig deckt und dadurch vor der Einwirkung der reducirenden Gase schützt, sonst würden gegen reducirende Einflüsse empfindliche Farben, wie Pink, Antimongelb u. a., schwinden. Mit dieser Vorsicht ist es aber möglich, auch solche Farben zu erhalten, welche leicht durch reducirende Gase zerstört werden können. Auch darf bei Anwendung von Bleiglasuren die Reduction nicht zu kräftig und zu lange andauernd bewirkt werden, damit nicht ein Schwärzen der Glasur eintrete. Dabei ist wohl zu beachten, ob das Bleioxyd als solches in der Glasur enthalten ist, oder ob es darin gebunden, eingefrittet, als kieselsaures Blei vorkommt. Freies Bleioxyd wird viel leichter durch reducirende Einflüsse in metallisches Blei verwandelt, als kieselsaures Blei. — Ganz ungefährlich erscheint der Schwefelsäuregehalt bei Porzellanglasur. Hier wird stets mit stark reducirender Flamme bis zu hoher Temperatur hinauf gebrannt, die Schwefelsäure wird hierdurch vollständig zerstört und ausgetrieben. Es ist deshalb

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 143.

auch zulässig, den Kalk hier in Form von Gyps in die Glasur einzuführen, was wegen der eigenthümlichen molekularen Beschaffenheit des Gypses seine Vorzüge hat. Der zur Herstellung der Masse verwendete Thon enthält oft Gyps, Schwefelkies u. dergl. Zur Austreibung der so in den Scherben gelangten Schwefelsäure ist eine sehr hohe Temperatur erforderlich. Bei verhältnissmässig leicht flüssigen Ziegelthonen tritt die Austreibung selbst unter reducirenden Einflüssen nicht unter Schmelzhitze ein und erfolgt erst leicht bei der Sinterung des Thones. Bei den verhältnissmässig höher feuerfesten Materialien der Steingut- und Porzellanindustrie erfolgt die Austreibung der Schwefelsäure jedenfalls bei entsprechend höherer Temperatur. Bei Ziegelthonen kann aber Schwefelsäure unter oxydirenden Einflüssen noch dann bestehen, wenn der Thon in Fluss geräth. Nach dem Rohbrande können darum nicht unerhebliche Mengen von Schwefelsäure in der Masse vorhanden sein, welche von dem beim Glasiren verwendeten Wasser gelöst und der Glasur wieder zugeführt werden. Scherben, welche bei ausschliesslich oxydirender Flamme gebrannt sind, z. B. Steingut, ergeben stets eine mehr zur Eierschäligkeit und Rissigkeit geneigte Glasur als solche, bei welchen in hoher Temperatur zeitweise eine reducirende Ofenatmosphäre angewendet wurde. — Gelangt beim Drehen des Thones über Gypsformen Gyps in die Masse, so kann dieses beim Porzellan das Pockigwerden bewirken. Unter oxydirendem Einflusse — und Pocken entstehen nur bei oxydirendem, nie bei reducirendem Feuer — kann sich der schwefelsaure Kalk unzersetzt erhalten, bis völlige Verdichtung des Scherbens eingetreten ist. Erst wenn flüssige Bestandtheile im Scherben enthalten sind, beginnt die Reaction mit einer Austreibung der Schwefelsäure, wie Seger nachgewiesen hat. — Eine weitere Quelle für die Einführung von Schwefelsäure finden wir im Wasser, welches zum Anmachen der Glasur verwendet wird. Besonders verhängnissvoll kann dies in der Steingutindustrie werden, weniger in der Porzellanfabrikation, weil hier ja immer durch die reducirende Flammenbeschaffenheit etwaige Schwefelsäure, besonders wenn sie fein vertheilt in Glasur und Masse vorkommt, beseitigt werden kann. — Bei Verwendung Schwefel haltiger Brennstoffe enthalten die Verbrennungsgase Schwefligsäure und Schwefelsäure, welche sich mit dem Schwitzwasser auf den Einsatz niederschlagen können und dann das Durchschlagen der Farben bewirken. Das saure Wasser schlägt sich auf den Geschirren nieder und löst die meisten Farben, z. B. Kobaltoxyde, Manganoxyd, Chromoxyd u. dergl., auf und führt sie auf die andere Seite der Gefässe hin; mit der Verdunstung des Schwitzwassers lagern sich alsdann die färbenden Metalloxyde wieder ab und so erscheint oft auf der Innenseite der Gefässe ein vollständiges Spiegelbild der Malerei auf der äusseren. Sind schliesslich die verwendeten Farben nicht ausgewaschen, enthalten sie namentlich noch Sulfate, so zeigt sich häufig Eierschaligkeit oder Blasigwerden, oder auch vollständiges Entglasen in Folge der Abscheidung von Glasgalle.

W. Schumacher[1]) bespricht die Einwirkung des Schwefels beim Steingutbrennen. Eine auftretende Rothfärbung des Steingutes konnte nur durch die Einwirkung Schwefel haltiger Feuergase erklärt werden. — Im Steingut auftretende Flecken führt er auf Schwefelkieskrystalle zurück, welche sich seiner Ansicht nach im Verlauf der Massebereitung gebildet haben. — Derselbe[2]) gibt einen empfehlenswerthen Abriss der Thonfabrikation.

H. Seger[3]) führte ferner eine umfassende Untersuchung über Glasuren aus. Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen diente die Masse und Glasur von Choisy-le-roi, da diese unter den gerade zugänglichen Steingutmaterialien als diejenigen erschienen, welche den gestellten Ansprüchen am ersten entsprachen.

	Masse.			Glasur.
	Insgesammt	In Schwefelsäure unlöslich	Procent. Zusammensetzung des in Schwefels. Unlöslichem	Insgesammt
Kieselsäure	67,45	43,24	45,56	49,20
Thonerde	21,59	1,89	37,07	12,03
Eisenoxyd	0,59	0	1,11	
Kalk	0	0	0	4,41
Magnesia	0,51	0	0,99	Spur
Kali	1,92	1,26	1,24	1,94
Natron	0,24	0	0,45	2,91
Wasser u. Kohlensäure	7,23	0	13,60	3,28
Bleioxyd	0	0	0	20,98
Borsäure	0	0	0	5,25
	99,53	46,39		100,00

Daraus berechnet sich für die Masse:

Thonsubstanz	53,61 Proc.
Feldspath	9,73
Quarzpulver	36,66

für die Glasur die stöchiometrische Formel

$$RO + 0{,}49 Al_2O_3 + 3{,}47 SiO_2 + 0{,}32 B_2O_3. — RO = (K_2O, N_2O, CaO, PbO).$$

oder

$$RO, + 0{,}49 Al_2O_3 + 3{,}47 SiO_2 + 0{,}32 BO_3. — RO = (KO, NAO, CaO, PbO).$$

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 135 und 233.

2) Die keramischen Thonfabrikate. I. Allgemeine Keramik. II. Die Thonfabrikate mit einfachem Scherben oder Fabrikation der Terrakotten, des Sideroliths, des Irdengeschirrs, der Bauernmajolika, des Bunzlauer Geschirrs, des Kochgeschirrs, der modernen Majolika und der Majolikaöfen, der Fayence oder italienischen Majolika und der Fayenceöfen, sowie des Steinzeugs. 5. Aufl. von K. Wilkens „Die Töpferei", von Dr. Wilhelm Schumacher in Berlin. Mit einem Atlas von 9 Tafeln, enthaltend 99 Abbildungen. Weimar 1884. Bernhard Friedrich Voigt.

3) Thonindustriezeit. 1884 S. 52 bis 242.

Es wurde zunächst versucht, aus deutschen Rohstoffen Masse und Glasur von gleicher Zusammensetzung herzustellen. Für die Masse wurde verwendet:

	Ebernhahner Thon	Sennewitzer Kaolin
Thonsubstanz	86,0 Proc.	65 Proc.
Feldspath	Spur	Spur
Quarz	14,0	35

Nach mehrfachen Versuchen wurde folgender Versatz gewählt:

Ebernhahner Thon	20,8
Sennewitzer Kaolin	55,0
Quarz	14,5
Feldspath	9,7

Diese Masse war genügend weiss, wie auch bildsam genug und diente als Grundlage für die ersten Glasurversuche. Nach der Analyse der Glasur von Choisy-le-roi berechnet sich der Glasurversatz:

Feldspath	12,10
Sennewitzer Kaolin	38,85
Quarz	16,99
Marmor	7,87
Mennige	21,49
Borax	8,16

Diese Glasur war auf obigem Scherben haltbar, erforderte aber Goldschmelzhitze. Es wurden daher folgende bleifreie Glasuren versucht:

Zusammensetzung der Glasur.	Beschaffenheit der Glasur.
$2K_2O, Na_2O, 3CaO + 2Al_2O_3 + 16SiO_2 + 4B_2O_3$	rauh und haarrissig.
$2K_2O, Na_2O, 3CaO + 2Al_2O_3 + 18SiO_2 + 4B_2O_3$	nicht blank, opak u. haarrissig.
$Na_2O, CaO + Al_2O_3 + 6SiO_2 + B_2O_3$	milchglasartig haarrissig.
$Na_2O, 2CaO + Al_2O_3 + 6SiO_2 + 2B_2O_3$	desgl.
$K_2O, 3CaO + Al_2O_3 + 10SiO_2 + 3B_2O_3$	desgl.
$K_2O, 4CaO + Al_2O_3 + 8SiO_2 + 4B_2O_3$	desgl.
$Na_2O, CaO, BaO + 7SiO_2 + 2B_2O_3$	entglast und haarrissig.
$Na_2O, CaO, BaO + 5SiO_2 + 2B_2O_3$	blank und sehr haarrissig, stark ablaufend.
$2Na_2O, CaO, BaO + 12SiO_2 + 4B_2O_3$	haarrissig und entglast.
$2Na_2O, CaO, BaO + 8SiO_2 + 4B_2O_3$	haarrissig, sehr blank, sehr stark ablaufend.
$2Na_2O, CaO, BaO + 6SiO_2 + 2B_2O_3$	sehr blank, ablaufend, sehr haarrissig.
$2Na_2O, CaO, BaO + 8SiO_2 + 2B_2O_3$	sehr blank, haarrissig.
$2Na_2O, 2CaO, BaO + 8SiO_2 + 2B_2O_3$	sehr blank, sehr haarrissig.
$2Na_2O, CaO, 2BaO + 8SiO_2 + 2B_2O_3$	sehr blank, dünnflüssig, sehr haarrissig.
$2Na_2O, CaO, BaO + Al_2O_3 + 8SiO_2 + 2B_2O_3$	sehr blank, nach kurzer Zeit haarrissig.
$Na_2O, CaO, BaO + Al_2O_3 + 6SiO_2 + B_2O_3$	blank, erst nach einigen Stunden rissig werdend.
$K_2O, 2Na_2O, CaO + 2BaO + Al_2O_3 + 14SiO_2 + 2B_2O_3$	nicht ganz blank, erst nach einigen Stunden haarrissig.
$2K_2O, 2Na_2O, CaO + 2BaO + 2Al_2O_3 + 20SiO_2 + 2B_2O_3$	wird erst blank beim Schmelzpunkt, Gold 50 Proc., Silber 50 Proc., erst nach einigen Tagen haarrissig werdend.
$K_2O, Na_2O, CaO, BaO + 8SiO_2 + 2B_2O_3$	sehr blank, sofort rissig.

Zusammensetzung der Glasur.	Beschaffenheit der Glasur.
$K_2O, Na_2O, CaO, BaO + 10SiO_2 + 2B_2O_3$:	sehr blank, erst nach einigen Stunden haarrissig werdend.
$K_2O, Na_2O, CaO, BaO + 13SiO_2 + 3B_2O_3$:	an den Rändern entglast, sonst sehr blank, am 2. Tage rissig werdend.
$K_2O, Na_2O, CaO, BaO + 10,5SiO_2 + 2,5B_2O_3$:	an den Rändern entglast, haarrissig, gut blank.
$K_2O, Na_2O, CaO, 2BaO + 13SiO_2 + 3B_2O_3$:	desgl.
$K_2O, Na_2O, 2CaO, 2BaO + 13SiO_2 + 3B_2O_3$:	sehr blank, nicht entglast, aber stärker haarrissig.

Dabei zeigte sich durchgehends, dass die an Flussmitteln sehr reichen Glasuren, deren Säuerungsstufe dem Bisilicat nahe kommt, bereits während des Abkühlens in der Muffel zu reissen begannen und ein sehr dichtes Maschennetz von Sprüngen entstehen liessen. Die sauren, dem Trisilicat näher stehenden rissen erst nach völligem Erkalten, zuweilen erst nach mehreren Stunden und lieferten ein weitläufigeres Netz von Rissen, während die noch mehr gesäuerten zwischen Tri- und Quadrisilicat liegenden Glasuren zum Theil erst nach Ablauf einiger Tage vereinzelte lange Sprünge zeigten. Es geht daraus hervor, dass mit der Abnahme der Flussmittelmenge die Spannung zwischen Glasur und Scherben sich verringert. Die thonerdehaltigen Glasuren zeigten sich dabei etwas weniger zum Reissen geneigt, als die thonerdefreien von gleicher Säuerungsstufe, so dass sich demnach die Thonerde der Kieselsäure und Borsäure ähnlich zu verhalten scheint. Eine starke Neigung zum Entglasen zeigte sich bei den thonerdefreien Glasuren, deren Säuerung über Trisilicat liegt. Thonerdehaltige Glasuren zeigten nur dann eine gleiche Neigung zum Erblinden, wenn die Erhitzung über den Schmelzpunkt sehr lange ausgedehnt wurde oder die Proben wiederholt gebrannt wurden.

Weitere Versuche zeigten, dass mit der Zunahme der Flussmittel in der Glasur der Ausdehnungscoefficient derselben sich vergrössert, die Neigung zum Haarrissigwerden also zunimmt, mit der Steigerung der Säuren (Kieselsäure und Borsäure) aber abnimmt. Wenn daher eine Glasur haarrissig wird, muss der Schmelzpunkt derselben durch Verminderung der Flussmittel, bezieh. Erhöhung des Kieselsäure- und Borsäuregehaltes erhöht werden, um die Haarrissigkeit zu beseitigen. — Der Zusatz von Borsäure zu den Steingutglasuren als Ersatz der Kieselsäure hat einerseits den Zweck, den Schmelzpunkt derselben zu erniedrigen, ohne genöthigt zu sein, zu diesem Zwecke die Menge der Flussmittel zu erhöhen, wodurch sie weicher, leichter ritzbarer werden, andererseits den Glanz derselben und das Feuer der Farben zu erhöhen. Wegen der durch den Borsäurezusatz verursachten Vertheuerung der Glasur wird man diesen immer in mässigen Grenzen halten müssen und für decorirte Fabrikate um so mehr, je mehr man Unterglasurfarben anwendet, welche bei hochborsäurehaltigen Glasuren leicht mehr, als wünschenswerth, von der schmelzenden Glasurschicht gelöst werden. Entsprechende Versuche ergaben, dass durch Erhöhung des Borsäurege-

haltes der Ausdehnungscoefficient der Glasur abnimmt und zwar in höherem Grade, als durch Erhöhung des Kieselsäuregehaltes, dass also bei vorhandener Haarrissigkeit einer Glasur dieselbe durch Erhöhung des Borsäuregehaltes oder durch einen weitergehenden Ersatz der Kieselsäure durch Borsäure vermindert oder aufgehoben werden kann. — Um den Einfluss des Thonerdegehaltes festzustellen, wurden folgende Glasuren versucht:

1. K_2O, Na_2O, CaO, BaO, Al_2O_3 + 6,4 SiO_2 + 1,6 B_2O_3.
2. K_2O, Na_2O, CaO, BaO, $2Al_2O_3$ + 6,4 SiO_2 + 1,6 B_2O_3.
3. K_2O, Na_2O, CaO, BaO, $3Al_2O_3$ + 6,4 SiO_2 + 1,6 B_2O_3 bezieh. *KO, NaO, CaO, BaO,* $3Al_2O_3$ + *6,4* SiO_2 + *1,6* BO_3.

Die Glasur 1 wurde bei der Temperatur des Schmelzpunktes einer Legirung von 50 Proc. Silber, 50 Proc. Gold erst völlig blank und durchsichtig, 2 war nicht mehr durchsichtig und matt bei Goldschmelzhitze, 3 zeigte dabei kaum Glanz und das Aussehen eines nicht durchgeflossenen Emails. Beim Abkühlen wurden sämmtliche Glasuren sofort feinmaschig haarrissig. Der Thonerdegehalt ist somit an sich ohne erheblichen Einfluss auf den Ausdehnungscoefficienten der Glasur; er wirkt aber insofern mittelbar günstig ein, als er gestattet, den Kieselsäuregehalt erhöhen zu können, ohne dass dadurch der Glasur die sonst auftretende Eigenschaft ertheilt wird, bei lang andauernder Schmelzung zu erblinden. — Zur Prüfung der Flussmittel wurden folgende Glasuren versucht:

1. $2K_2O$, Na_2O, CaO + 9,6 SiO_2 + 2,4 B_2O_3.
2. K_2O, $2Na_2O$, CaO + 9,6 SiO_2 + 2,4 B_2O_3.
3. K_2O, Na_2O, 2CaO + 9,6 SiO_2 + 2,4 B_2O_3.
4. K_2O, Na_2O, 2BaO + 9,6 SiO_2 + 2,4 B_2O_3.
5. K_2O, Na_2O, CaO, MgO + 9,6 SiO_2 + 2,4 B_2O_3.
6. K_2O, Na_2O, CaO, PbO + 9,6 SiO_2 + 2,4 B_2O_3.

Die Glasuren hatten, auf die Probeblättchen in demselben Feuer aufgeschmolzen, nahezu gleich glänzendes Aussehen, zeigten jedoch in Bezug auf den Grad der Haarrissigkeit ein verschiedenes Verhalten. Am leichtesten rissig und mit dem dichtesten Netz versehen war die Bleiglasur, dann folgte die Barytglasur, etwa gleich standen die Kali- und Natronglasur, dann folgte die Kalk- und schliesslich die Magnesia-Glasur, entsprechend den Aequivalentgewichten. — Um das Schmelzbarkeitsverhältniss der Glasuren festzustellen, wurden von den ebenerwähnten Glasuren in einer kupfernen Form kleine Tetraeder von 20 Millim. Kante aus der mit Gummiwasser angekneteten Glasur hergestellt, und diese auf einer Thonplatte über einem Bleistiftstrich durch einen Tropfen Wasser befestigt. Die Thonplatte wurde so in die Muffel eingesetzt, dass dieselbe unter einem Winkel von 45° geneigt war, und die Glasurproben in einem Horizont sich befanden. Die Schmelzbarkeit wurde festgestellt nach dem Wege, welchen die Glasuren bei Silberschmelzhitze beim Abrinnen zurückgelegt hatten. Die Glasurtropfen

der Bleiglasur hatten dabei den längsten Weg, 6 Centim. zurückgelegt; die Barytglasur war 3 Centim. herabgeflossen, die Glasuren mit Kali, Natron und Kalk waren nur wenig, 0,5 bis 1 Centim. unter den Bleistiftstrich gerückt, der Magnesiaglasur-Tetraeder hatte sich nur zu einem runden Tropfen zusammengezogen, ohne zu fliessen. Es geht daraus hervor, dass bei analoger stöchiometrischer Zusammensetzung die Glasuren um so leichter Haarrisse erhalten, ihr Ausdehnungscoefficient um so grösser ist, je leichtflüssiger sie sind, d. h. je grösser das Aequivalentgewicht der Flussmittel ist.

Es wurden nun folgende Massen hergestellt, um den Einfluss des Scherbens festzustellen: 1. aus Quarz mit plastischer Thonsubstanz (aus Ebernhahner Thon) mit einem Quarzgehalt von 50 bis 90 Proc. steigend von 5 zu 5 Proc.; 2. aus Quarz mit plastischer und Kaolinthonsubstanz (Ebernhahner Thon und Sennewitzer Kaolin) mit constantem Gehalt an plastischer Thonsubstanz (20 Proc.) und steigendem Gehalt an Kaolinthonsubstanz (5 bis 40 Proc.), gleichzeitig fallendem Quarzgehalt (von 75 bis 40 Proc.); 3. mit 25 Proc. plastischer Thonsubstanz, dabei fallendem Quarzgehalt (von 70 bis 35 Proc.) und zugleich steigendem Feldspathgehalt und 4. 40 Th. Thon und 60 Proc. Quarz verschiedener Mahlung. Ferner folgende Glasuren:

1. Bleiglasur K_2O, Na_2O, CaO, PbO, 9,6 SiO_2 2,4 B_2O_3.
2. Barytglasur K_2O, Na_2O, CaO, BaO, 9,6 SiO_2 2,4 B_2O_3.
3. Kalkglasur K_2O, Na_2O, 2CaO, 9,6 SiO_2 2,4 B_2O_3.
4. Magnesiaglasur K_2O, Na_2O, CaO, MgO, 9,6 SiO_2 2,4 B_2O_3.
5. Thonerdebarytglasur K_2O, Na_2O, CaO, BaO, 0,1 Al_2O_3 + 13,6 SiO, 2,4 B_2O_3.

Nach den Versuchsergebnissen wirkt der Quarzgehalt der Steingutmasse um so mehr der Haarrissigkeit entgegen und unterstützt dagegen um so mehr das Absprengen der Glasur (der Ausdehnungscoefficient des Scherbens wird um so mehr erhöht), je grösser seine Menge und je feiner seine Mahlung ist. Der Gehalt an Thonsubstanz unterstützt um somehr das Haarrissigwerden und verhindert das Absprengen (der Ausdehnungscoefficient wird um so geringer), je geringer ihre Menge, und je mehr sie die physikalischen Eigenschaften der Kaolinthonsubstanz hat (je lockerer sie eintrocknet). Der Gehalt an Feldspath unterstützt die Haarrissigkeit und wirkt dem Abspringen um so mehr entgegen, je grösser seine Menge ist. — Wird eine Glasur auf einem gegebenen Scherben haarrissig, so lassen sich folgende Mittel anwenden, um dieselben zu beseitigen: A. Durch Abänderung des Scherbens unter Beibehaltung der Zusammensetzung der Glasur: 1. Durch stärkeres Brennen desselben. 2. Durch feinere Mahlung des Quarzes. 3. Durch Verminderung des Thonsubstanzgehaltes und gleichzeitige Erhöhung des Quarzgehaltes. 4. Unter Beibehaltung der Thonsubstanzmenge durch Erhöhung der plastischen Thonsubstanz auf Kosten der Kaolinthonsubstanz. 5. Durch Verminderung des Feldspathgehaltes auf Kosten des Quarzes oder Thonsubstanzgehaltes. — Tritt Absprengen

der Glasur ein, so sind selbstverständlich die entgegengesetzten Abänderungen zu machen. — B. Unter Beibehaltung des Scherbens durch Abänderung der Zusammensetzung der Glasur: 1. Durch Erhöhung des Schmelzpunktes der Glasur durch Sand, Feldspath oder Thonzusatz. 2. Unter Beibehaltung des Säureverhältnisses durch Erhöhung des Borsäuregehaltes auf Kosten des Kieselsäuregehaltes. 3. Durch Ersatz der Flussmittel mit hohem Aequivalentgewicht durch solche mit geringerem. — Tritt ein Absprengen der Glasur ein, so sind die entgegengesetzten Abänderungen zu machen. — Neigt eine Glasur zum Erblinden, so ist sie dahin abzuändern: 1. Dass sie durch Erhöhung der Flussmittel oder des Borsäuregehaltes leichtflüssiger gemacht wird. 2. Dass Thonerde in dieselbe als Bestandtheil eingeführt, bezieh. der Thonerdegehalt erhöht wird. — Es ist unter Berücksichtigung der dargelegten Beziehungen nicht schwierig, durch eine verhältnissmässig geringe Zahl praktischer Versuche für jede Glasur einen passenden Scherben und für jeden Scherben eine passende Glasur zu suchen. Auch wird es hierdurch möglich, einen Thon ohne Weiteres durch einen anderen durch Rechnung zu ersetzen, wenn durch die Analyse der Gehalt derselben an Thonsubstanz, unverwittertem Feldspath und an Quarzsand festgestellt ist. Es gibt sich hierbei für die Praxis nur insofern eine Schwierigkeit, als der natürlich in den verschiedenen Thonen vorkommende Quarzsand nicht immer den gleichen Grad von Feinheit besitzt, selbst wenn zur Schlämmung sehr feine Siebe angewendet worden sind. Da die Schlämmung für die Massenbereitung von Steingut immer durch die feinsten überhaupt herstellbaren Metalldrahtsiebe bewirkt werden muss, in der Regel durch Siebe von 30 bis 50 Fäden für den laufenden Centimeter bewirkt wird, so entzieht sich die Körnung des Quarzes unter der durch die angewendeten Siebe gezogene Grenze im praktischen Betriebe jeder Controlle. Bei wechselnder Körnung des Quarzpulvers in den Thonen muss der durch Rechnung gefundene Massenversatz nach einem angestellten praktischen Versuche corrigirt werden. — Wird beispielsweise ein Thon durch einen anderen ersetzt, in welchem der beigemengte Quarzsand in grobkörnigerem Zustande enthalten ist, so wird bei Anwendung derselben Glasur Haarrissigkeit eintreten, wenn dasselbe Verhältniss von Thonsubstanz, Quarz, Feldspath beibehalten wird; es ist alsdann für den Versatz der Gehalt an Thonsubstanz zu verringern, der an Quarz zu erhöhen. Andererseits kann bei derselben Zusammensetzung der Masse Abspringen eintreten, wenn der als Ersatz eingeführte Thon das Quarzpulver in feinerer Vertheilung enthält, als der vorher angewendete; um den Fehler zu beseitigen, wird alsdann der Gehalt an Thonsubstanz höher, der an Quarz geringer genommen werden müssen.

Eine farblose Steingutglasur von der Zusammensetzung:

$$K_2O, Na_2O, CaO, BaO + 9{,}6\ SiO_2 + 2{,}4\ B_2O_3 \text{ bezieh.}$$

$$KO, NaO, CaO, BaO + 9{,}6\ SiO_2 + 2{,}4\ BO_3$$

wurde erhalten durch Zusammenschmelzen von:

Kalisalpeter	101,0
Marmor	50,0
Kohlens. Baryt	98,5
Krystall. Borax	191,0
„ Borsäure	24,8
Quarzsand	288,0
	753,3 = 554,5 geschmolzener Glasur.

Die Masse aus

Ebernhahner Thon	26	entspr.	Thonsubstanz	35
Sennewitzer Kaolin	23		Quarz	60
Quarz	46		Feldspath	5
Feldspath	5			100
	100			

befriedigte in Bezug auf ihr Verhalten zu dieser Glasur, zeigte aber eine gewisse Sprödigkeit, und es entstand bei den Rohbränden, namentlich bei grossen Flachgefässen, starker Bruch (bis zu 50 Proc.). Dieser Bruch konnte jedoch vermieden werden mittels Ersatz des Ebernhahner Steinzeugthones durch solchen von Grossalmerode, so dass in der Folge kein nennenswerther Bruch im Rohbrand entstand. Der Grossalmeroder Thon enthält: 89 Proc. Thonsubstanz, 9 Proc. Quarz, 2 Proc. Feldspath. Es berechnet sich daraus der Masseversatz:

Thon von Grossalmerode	21
Kaolin von Sennewitz	23
Quarz	51
Feldspath	5
	100

Um farbige Steingutmassen herzustellen, wurden statt der weissbrennenden Thone von Ebernhahn, Grossalmerode und Sennewitz durch einen natürlichen Eisenoxydgehalt gefärbte Rohmaterialien angewendet. Die Zusammensetzung dieser rothbrennenden, etwa 15 Proc. Eisenoxyd enthaltenden Thone wurde gefunden:

	Moschheim	Helmstädt
Thonsubstanz	76,68	78,35
Quarz und geringe Mengen Feldspath	23,32	21,65

Es ergibt sich dafür für die Zusammensetzung der Masse von 35 Proc. Thonsubstanz und 65 Proc. Quarz der Versatz:

Moschheimer Thon	45,5	oder	Helmstädter Thon	44,5
gemahlener Quarzsand	54,5		gemahlener Quarzsand	55,5

Beide Massen zeigten, etwas über Goldschmelzhitze gebrannt, eine fast gleiche, schön dunkelrothe Färbung. Die vorher erwähnte farblose Steingutglasur erwies sich als vollkommen haltbar und die Farbe des Thones nicht wesentlich verändernd, nur etwas vertiefend. — Für die Herstellung von gelber Steingutmasse wurden verwendet 45 Th.

magerer Glashafenthon aus Grossalmerode (I) und 55 Th. Formsand von Steinberg (II) folgender Zusammensetzung:

	I	II	somit:
Thonsubstanz . . .	44,04	20,03	20
Quarz	53,43	65,87	75
Feldspath	2,53	14,10	5

Die Masse zeigt bei gutem festem Brande eine hellledergelbe Farbe und trägt die vorher erwähnte Glasur haarrissefrei. Bei zu starkem Brande, so dass die Porosität des Scherbens nahezu vernichtet ist, zeigt sich Absprengen der Glasur an den Kanten.

Farbige Glasuren wurden erhalten durch Zusammenschmelzen von:

Kalisalpeter	50,5
Marmor	25,0
Kohlens. Baryt	49,2
Krystall. Borax	95,5
Krystall. Borsäure	86,8
Sand	288,0
Färbendes Metalloxyd . . .	n.

n ist gleich: für Eisen-Glasurfritte = 80 Fe_2O_3
Mangan „ = 76,4 Mn_3O_4
Nickel „ = 74,8 NiO
Kobalt „ = 80,4 Co_3O_4
Chrom „ = 80,4 Cr_2O_3
Uran „ = 141,3 U_3O_4
Kupfer „ = 79,4 CuO

Für goldhaltige Glasur wurde auf 1000 Th. farblose Steingutglasur 1 Th. Gold in Form von Cassius'schem Purpur eingeführt, für platinhaltige 1 Proc. Platin als Platinsalmiak, für iridiumhaltige 1 Proc. Iridiumsesquioxyd. Die Färbungen, welche die bleifreien Barytglasuren durch ihren Gehalt an färbenden Metalloxyden annehmen, weichen vielfach von denjenigen ab, welche die gewöhnlichen Blei und Thonerde haltigen Steingutglasuren unter gleichen Verhältnissen besitzen. Es ist dies besonders auffallend bei denjenigen Glasuren, welche Manganoxyd, Nickeloxyd und Kupferoxyd enthalten. Das Manganoxyd gibt violettbraune, das Nickeloxyd graubraune, das Kupferoxyd hellblaue Farben, während die gewöhnlichen bleiischen Steingutglasuren unter gleichen Verhältnissen rothbraun, gelbbraun und grün liefern. Besonders schöne himmelblaue und türkisblaue Glasuren liefert bei starker Verdünnung das Kupferoxyd. — Die farbigen Glasurfritten, welche etwa 15 Proc. färbende Metalloxyde enthalten, die uranhaltige sogar 23,7 Proc., sind als farbige Glasuren für sich nicht verwendbar, weil sie leicht beim Aufschmelzen Ausscheidungen mit metallischem Reflex an der Oberfläche zeigen. Sie müssen vielmehr stets mit farbloser Glasur verdünnt werden und zwar für die intensiveren Farbentöne mit der gleichen Gewichtsmenge. Die Färbungen, welche die Glasurfritten durch das Verdünnen annehmen, sind folgende:

Eisenglasurfritte	:	Farblose Glasur
1 Th.	:	1 Th. bräunlich gelb
1 „	:	3 „ Elfenbeingelb
1 „	:	5 „ „
1 „	:	10 „ fast farblos, nur in dicken Lagen sichtbar.

Manganglasurfritte	:	Farblose Glasur
1 Th.	:	1 Th. dunkelviolettbraun
1 „	:	3 „ violettbraun
1 „	:	5 „ violett
1 „	:	10 „ hellviolett.

Die Färbung bleibt sichtbar bis zu sehr starker Verdünnung.

Nickelglasurfritte	:	Farblose Glasur
1 Th.	:	1 Th. schwarzbraun
1 „	:	3 „ dunkelgraubraun
1 „	:	5 bis 10 Th. hellgraubraun.

Sichtbar bis zu sehr starker Verdünnung.

Kobaltglasurfritte	:	Farblose Glasur
1 Th.	:	1 bis 10 Th. dunkelblau, entspr. dem Kobaltgehalt, bei Lampenlicht graublau.

Sichtbar bis zu sehr starker Verdünnung.

Chromglasurfritte	:	Farblose Glasur
1 Th.	:	1 bis 5 Th. grün, opak
1 „	:	10 Th. grün, etwas durchsichtig.

Sichtbar bis zu sehr starker Verdünnung.

Uranglasurfritte	:	Farblose Glasur
1 Th.	:	1 bis 5 Th. gelb mit einem Stich ins Grüne
1 „	:	10 Th. sehr blassgelb.

Die Färbung verschwindet in dünnen Lagen fast völlig bei stärkerer Verdünnung.

Kupferglasurfritte	:	Farblose Glasur
1 Th.	:	1 Th. blaugrün
1 „	:	3 „ türkisblau
1 „	:	5 „ helltürkisblau
1 „	:	10 bis 30 Th. himmelblau.

Gold-haltige Glasur :
Farblose Glasur mit 0,1 Proc. Gold als Goldpurpur dunkelbraunroth
„ 0,033 „ rosa
„ 0,01 „ blassrosa.

Platin-haltige Glasur :
Weisse Glasur mit 1 bis 0,1 Proc. Platin, aschgrau
die platinreicheren opak bis 0,01 Proc.
Deutlich sichtbar, selbst in dünnen Lagen.

Iridium-haltige Glasur mit 1 bis 0,1 Proc. schwarzgrau, opak bis 0,01 Proc.
Deutlich sichtbar, selbst in dünnen Lagen.

Setzt man zu der farblosen Glasur 10 bis 15 Proc. Zinnoxyd, so erhält man weisse, opake Emaillen, welche völlig den für die Fabrikation von gemeiner Fayence gebräuchlichen Blei-Zinnemaillen gleichen. — Um aus den die Grundlage für die farbige Decoration mit durchsichtigen Emaillen bildenden Farbfritten und der farblosen Steingutglasur eine Reihe von farbigen Glasuren herzustellen, wurden systematisch Mischungen von je 2 farbigen Farbefritten vorgenommen und

diese mit einer gleichen Menge farbloser Glasur versetzt. Trägt man diese Mischungen auf Steingutplatten auf, welche durch eingeformte Rippen in eine Anzahl quadratischer Vertiefungen eingetheilt sind, so ist man in der Lage, für alle möglichen Farbenzusammenstellungen aus je zwei farbigen Fritten sich die gewünschten Mischungsverhältnisse aufzusuchen. Die so hergestellten farbigen Glasuren müssten sämmtlich den gleichen Grad von Schmelzbarkeit besitzen, wenn das Gesetz von Bischof-Richters, dass Flussmittel nach äquivalenten Verhältnissen ersetzbar sind, ohne die Schmelzbarkeit zu beeinträchtigen, wenigstens für die in Betracht kommenden verhältnissmässig niedrigen Temperaturen richtig wäre. Dies ist aber keineswegs der Fall, vielmehr wirken die verschiedenen Metalloxyde bald stärker, bald schwächer verflüssigend ein, wie Seger zeigt.

Engoben dienen dazu, einen gefärbten Scherben mit einem weissen oder einen weissen Scherben mit einem gefärbten Ueberzuge zu versehen, welcher eine Zwischenlage zwischen dem Scherben und der Glasurschicht bildet. Dieselben können entweder auf den rohen, lederhart angetrockneten oder auf den verglühten Scherben aufgetragen werden. Je nachdem nach der einen oder anderen Weise verfahren wird, ist den Engoben eine verschiedene Zusammensetzung zu geben. Wird die Engobe auf rohen Thon aufgetragen, so gibt man, da beide Schichten im Rohbrand dieselbe Schwindung haben müssen, als farbige Engobe auf weissem Scherben dieselbe weisse Steingutmasse mit färbenden Metalloxyden oder Unterglasurfarben in Mengen von 1 bis 10 Proc. versetzt. Auf gefärbtem Scherben eine passende weisse Engobe herzustellen, ist ungleich schwieriger und kann nur in jedem einzelnen Falle durch eine Reihe von empirischen Versuchen durch Mischung von weissbrennendem Thon und Quarzpulver bewirkt werden. Diese Schwierigkeit lässt sich aber beseitigen, wenn man den Auftrag der Engobe auf dem verglühten Steingut oder Thonscherben bewirkt. Es ist alsdann allerdings nöthig, die Engobage in einem weiteren Brande vor dem Glasiren zu befestigen; für künstlerisch werthvolle Arbeiten fällt dieser Umstand aber nicht ins Gewicht gegenüber dem geringeren Risico, welchem die Arbeit des Künstlers bei dem zweiten Brande ausgesetzt ist. Wenn durch die Arbeit des Drehers ein Gefäss Fehler erhalten hat oder durch Drücken eingeknickt ist, so lässt sich dies bei den rohen Gefässen nur höchst selten erkennen, der Verlust tritt erst nach dem Verglühen sichtbar hervor, und mit dem Entstehen von Rissen und Verzerrungen der Form ist auch der durch den Künstler bewirkte Auftrag von Schlicker verloren. Man geht deswegen immer sicherer, nur solche Stücke mit Schlicker zu decoriren, welche aus dem ersten Brande fehlerfrei hervorgegangen sind; eine Gefährdung derselben bei einem zweiten Brande behufs Befestigung des Schlickers kann nur bei grober Fahrlässigkeit geschehen. Da bei einem zweiten Brande ein Schwinden der Grundlage für die Engobe oder den Schlickerauftrag nicht mehr eintritt, ist bei der Zusammensetzung des Schlickers nur Sorge zu tragen, dass er die Eigenschaften besitzt, welche

ein möglichst festes Haften am Scherben bedingen. — Die Kräfte, welche für die Befestigung einer rohen Thonmasse auf einer gebrannten maassgebend sind, sind die Cohäsion der Moleküle der Angussmasse unter einander und die Adhäsion derselben am Scherben. Beide wirken nach verschiedenen Richtungen, die erstere absprengend, die letztere befestigend. Beide nehmen mit dem Gehalt der Angussmasse an Thonsubstanz zu, aber in verschiedenen Graden. Um ein sicheres Haften zu bewirken, muss aber stets die Adhäsion überwiegen. Um diese beim Aufbrennen zu erhöhen, wurde demselben ein Zusatz von Glasur gegeben. Dieselbe bewirkt nicht nur durch ihr Schmelzen eine Befestigung des Schlickers am Scherben, sondern ertheilt dem letzteren auch eine gewisse Dehnbarkeit, so dass bei der nothwendig im Feuer erfolgenden Zusammenziehung nicht ein Bruch der Schlickerschicht erfolgen muss. Eine Aufgussmasse aus 15 Proc. der erwähnten farblosen Glasur, 29,75 Proc. Thonsubstanz und 55,25 Proc. Quarz erwies sich als haltbar bei Silberschmelzhitze auf jedem porösen, nicht mehr bei dieser Temperatur schwindenden Scherben, mochte er aus weisser oder farbiger Steingutmasse, Mergelthon oder Chamottemasse gebildet sein. Dieselbe kann deswegen ebenso gut zur Verdeckung des groben und missfarbigen Chamottescherbens dienen, wie nach dem Zusatz von Farben zur Ausführung von Schlickermalerei auf weissen Steingutscherben. — Um mittels des weissen Schlickers farbige Massen zu pastösem Auftrag anzufertigen, wurde derselbe mit käuflichen Unterglasurfarben vermischt. Für die meisten Fälle wird eine genügend intensive Färbung durch einen Zusatz von 10 Th. Farbe auf 100 Th. trockene Angussmasse herbeigeführt. Macht man solche Mischungen, brennt sie auf einem Scherben auf und überzieht sie mit Glasur, so bietet man dem Maler bei Ausführung seiner Arbeiten einen sicheren Anhalt dafür, durch Verdünnen mit weisser Thonpaste oder durch Zusatz von Farbe auf der Palette für seine Zwecke die Färbungen derselben zu ändern. Auf die Haltbarkeit der Glasur ist der Schlickerauftrag von keinem Einfluss; ob dieselbe sich haltbar erweist oder nicht, ob sie haarrissig wird oder abspringt, ist lediglich von der Beschaffenheit des Scherbens und der Glasur abhängig; das Verhalten der Glasur ist immer dasselbe, gleichgültig ob sie durch eine dünne Angussschicht vom Scherben getrennt ist oder direkt auf demselben ruht, sofern nicht die Zwischenschicht eine bedeutende, mehrere Millimeter dicke Lage bildet.

Erhöht man in der Thonpaste den Gehalt an Glasur erheblich über 15 Proc., so erhält man Massen, welche bei Silberschmelzhitze, der Glattfeuertemperatur der angenommenen Barytglasur, die Beschaffenheit von Frittenporzellan annehmen, sie werden dicht, erhalten Schweissglanz und eine gewisse Transparenz. Weisse Thonpaste, zusammengesetzt aus 35 Proc. farbloser Glasur und 65 Proc. Steingutmasse, liefert eine Paste, welche auf farbigem Thonscherben sich verwenden lässt wie eine Zinnemaille und ähnliche Wirkungen auf Steingut erzielen lässt, wie sie bei der Porzellanfabrikation durch die Malerei pâte sur pâte herbeigeführt werden. Die Paste deckt in dickeren Schichten vollkommen, in

dünneren lässt sie die Färbung des darunter liegenden Scherbens hervortreten. Versetzt man die Steingutmasse statt mit farbloser Glasur mit irgend einer der obigen gefärbten Glasuren in dem oben genannten Verhältniss, so erhält man eine Palette farbiger durchscheinender Pasten, welche sich auf farbigem Steingut, wie auf weissem sehr gut zur Ausführung von reliefartig hervortretenden Malereien eignen; ist der Gehalt an farbiger Glasur in der Thonpaste 35 Proc., so wird dieselbe nicht glänzend genug, um ohne eine Glasur auf dem Scherben sich verwenden zu lassen. Erhöht man aber den Gehalt an farbiger Glasur auf 50 oder 60 Proc., so werden diese Pasten mit Silberschmelzhitze genügend glänzend, um sie auch für manche decorative Zwecke ohne eine darüber gelegte Schicht farbloser Glasur verwenden zu können.

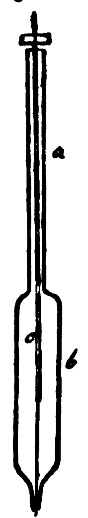
Zur Decoration auf ungebrannten Scherben durch Malerei mit farbigem oder weissem Masseschlicker, nach dem Rohbrand mit Unterglasurfarben oder farbigen Glasuren müssen die Gefässe, sobald sie nach dem Formen soweit angesteift sind, dass sie sich handhaben lassen, decorirt werden; werden sie zu trocken, so lösen sich in der Regel die Schlickeraufträge beim Rohbrand ab. Zum Malen dient Schlicker von Steingutmasse, ohne Zusatz von Glasur oder eines Klebemittels, nach Bedarf jedoch durch Zusatz von Unterglasurfarben gefärbt. Der Auftrag erfolgt durch eine Malbüchse oder mittels des Pinsels. Nach dem Trocknen kommt die Arbeit in den Rohbrand von gewöhnlicher Stärke, wird dann mit farbloser oder gefärbter Glasur durch Eintauchen überzogen und kommt dann in den Glattbrand. Das Risico, dass die Arbeit im Rohbrand verunglückt, ist ziemlich gross, da die noch weichen Gefässe leicht zerdrückt werden oder versteckte Risse erhalten, welche erst nach dem Brande hervortreten, ferner platzt, wenn der Scherben zu stark angetrocknet war, die reliefartige Malerei leicht ab. — Bei Radirungen im lufttrockenen Scherben (Decoration des Doulton-Steinzeuges) werden die anzubringenden Zeichnungen mit einer Radirnadel in Tiefe von etwa 0,5 Millim. eingekratzt. Um die Risse farbig hervortreten zu lassen, wird entweder mittels eines langhaarigen Pinsels in Wasser aufgeschlämmte Unterglasurfarbe in die Risse eingelassen, oder die Stücke werden mit farbiger Glasur nach dem Rohbrande überzogen. Im ersten Falle wird nach dem völligen Trocknen der Farbe das Arbeitsstück mit einem Leder- oder Flanelllappen abgerieben, um die auf die Flächen übergegangene Farbe zu entfernen. Die in den Rissen verbleibende Farbe brennt sich beim Rohbrand fest. Im letzteren Falle wirken die farbigen Glasuren durch ihre grössere Dicke in den eingekratzten Stellen. Sollen viele Gegenstände nach derselben Zeichnung hergestellt werden, so erfolgt das Radiren in das aus Gyps hergestellte Modell; in den Formen erscheint die Zeichnung alsdann erhaben, auf den daraus hergestellten Gefässen wiederum vertieft. — Bei der Decoration auf gebranntem Scherben durch Malerei mit opaken weisser[illegible]igen Thonpasten auf weissem oder farbigem Scherben muss[illegible]ut saugend sein und ist vor dem Bemalen gut mit

Sand- oder Schmirgelpapier abzureiben, um alle losen, staubigen Theile von der Oberfläche zu entfernen. Ein etwaiger farbiger Grund wird dadurch gewonnen, dass entweder der Scherben durch Zusatz von färbenden Metalloxyden zur Steingutmasse oder durch Eintauchen des gebrannten Scherbens in salpetersaure oder essigsaure Metallsalzlösungen oder endlich durch Ueberpinseln oder Eintauchen in mit Glasur und Farbe versetzten Masseschlicker gefärbt wird. In letzterem Falle kann auf die farbige Schlickerlage sofort gemalt werden, ohne sie vorher anzuglühen. Beim Tränken des Scherbens mit Metallsalzlösungen hat ein schwaches Ausglühen vorherzugehen. Als Malschlicker dient eine Mischung von 85 Th. Steingutmasse von 30 bis 35 Proc. Thonsubstanzgehalt mit 15 Th. Steingutglasur. Dazu kommen Unterglasurfarben nach Bedarf. Es ist zweckmässig, Mischungen von 100 Th. Schlicker und 10 Th. Unterglasurfarbe vorräthig zu halten und diese als Anhalt für den Maler auf einen Scherben einzubrennen und zu glasiren. Diese farbigen Schlicker können alsdann je nach Bedarf auf der Palette im Farbenton vertieft oder verdünnt werden durch Zusatz von Farbe oder weissen Schlicker. Die Farben können zu diesem Behufe zweckmässig in Glycerin abgerieben in Zinntuben vorräthig gehalten werden. Der Auftrag des Schlickers erfordert, besonders wenn derselbe in mehrere Millimeter dicken Lagen aufgebracht werden soll, einige Uebung. Die Flüssigkeit muss so bemessen sein, dass der Schlicker nach 2 bis 3 Sekunden seinen Wasserglanz verliert. Ist er zu steif, so dass er sofort vom Scherben trocken gesogen wird, oder gar der Pinsel am Scherben hängt, oder ist er so dünn, dass er längere Zeit auf dem Scherben steht, ohne durch Wasserentziehung fest zu werden, so ist die Gefahr vorhanden, dass er sich entweder schon beim Trocknen oder aber beim Brennen ablöst. Bei sehr dicken auf stark saugenden Scherben aufzutragenden Schlickerauflagen empfiehlt es sich, die Poren zuerst durch eine Unterlage von sehr dünnflüssigem Schlicker zu füllen und dann den eigentlichen reliefartigen Auftrag mit einem Male und vor dem Trocknen der dünnen Untermalung mit steifem Schlicker zu bewirken. Ein Uebermalen einer Schlickerlage ist statthaft, es ist dabei jedoch zu beobachten, dass dies nur nach Maassgabe der Saugekraft des Scherbens geschehen kann; es dürfen die unteren Schlickerlagen nicht wieder erweicht werden. Hat der Scherben durch Wasseraufnahme seine Saugekraft verloren, so muss derselbe erst abgetrocknet werden, so dass er ein Aufweichen der Malerei verhindern kann. Bei sehr dicker Schlickermalerei empfiehlt es sich, die Pasten durch einen Zusatz von Syrup oder Zuckerwasser zu verdicken. Ein Uebermalen des Schlickers mit Farben ist unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln statthaft. Bei einiger Uebung gelingt es so, Schlickeraufträge von 5 Millim. und darüber Dicke ohne Reissen auszuführen. Nach dem langsamen Trocknen der Schlickermalerei ist dieselbe bei der Temperatur, bei welcher die demselben beigemengte Glasur glatt wird, festzubrennen. Zeigen sich dann Risse im Schlickerauftrag, so können dieselben vor dem Glasiren durch Einfliessenlassen von dünnem Schlicker ausgefüllt werden,

ohne dass sie nach dem Glasiren sichtbar werden. Ein vorheriges Festbrennen des Schlickers ist dann nicht nöthig, wenn sich das Ausbessern der Malerei nur auf die Ausfüllung schmaler Risse beschränkt. — Bei der Malerei mit durchscheinenden farbigen Pasten (Decoration der Fayencen von Fünfkirchen) ist der Scherben in gleicher Weise zu behandeln, wie vorher, die Pasten werden auch in gleicher Weise aufgetragen. Diese, wie auch deren Farbenwirkung, sind aber wesentlich verschieden von den vorigen. Die Thonpaste besteht aus soviel Glasur, dass beim Glattbrande die Mischung eine porzellanartige Beschaffenheit annimmt, d. h. an den Kanten und in dünnen Lagen durchscheinend wird und etwas Glanz annimmt. Je nachdem man den Scherben mehr oder weniger durchscheinen lassen will, kann man Mischungen mit mehr oder weniger Glasur anwenden und zwar 30 bis 50 Th. auf 70 Th. Steingutmasse. Die Färbung erhalten die Pasten nicht durch Zusatz von opaken Unterglasurfarben, durch welche sie selbst opak würden, sondern durch gelöste Metalloxyde, indem die Steingutmasse bei Herstellung der Pasten statt mit farbloser mit farbiger Glasur versetzt wird. Es entspricht jeder der farbigen Glasuren der Glasurpalette eine ihr im Farbentone ähnliche durchscheinende Paste. Nach dem Trocknen des Pastenauftrages muss das Arbeitsstück verglüht werden, am besten bei etwas geringerer Temperatur, als sie zum Glattwerden der anzuwendenden Glasuren erforderlich ist, um den Pasten noch eine geringe Saugekraft für das Durchziehen des Geschirres durch farblose oder farbige Glasur zu erhalten. — Bei der Malerei mit weisser durchscheinender Paste auf farbigem Scherben, entsprechend den pâte sur pâte-Arbeiten von Sèvres, kann die Färbung des Steingutscherbens dadurch bewirkt werden, dass entweder gleich zur Masse färbende Metalloxyde zugesetzt werden, oder zur Massenbereitung farbig brennende Thone dienen, oder endlich, indem weisse Steingutgefässe mit Lösungen salpetersaurer oder essigsaurer Metallsalze getränkt, und die Säuren durch Ausglühen vertrieben werden. Die zum Malen dienende Paste ist hier immer weiss und besteht aus weisser Steingutmasse und Glasur. Die Farbenwirkungen werden dadurch hervorgebracht, dass man je nach der Dicke der Lage der Paste den Scherben völlig verdeckt oder ihn durch dünnere Lagen durchschimmern lässt. Am besten eignet sich hierfür eine Mischung von 65 Th. Steingutmasse von 30 bis 35 Proc. Thonsubstanzgehalt und 35 Th. farblose Glasur. Für die ganz weiss deckenden Stellen ist bei dieser Mischung ein Auftrag von etwa 2 Millim. Stärke erforderlich. Der Durchschein, welchen die Paste nach dem Glattbrande annimmt, entspricht etwa dem von gutem durchscheinenden weichen Porzellan. Es handelt sich bei Anwendung dieses Materials also nicht allein um ein Malen, sondern auch zugleich um ein Modelliren. Dieses Modelliren geschieht zuerst roh durch Auftrag mit dem Pinsel, ein Ausarbeiten desselben hat dann durch Modellirstäbchen und Nadel zu erfolgen. Für den Auftrag sind die bei den opaken Pasten angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Nach dem Trocknen des Pasten-

auftrages wird das Arbeitsstück ausgeglüht und dann durch farblose Glasur gezogen. — Bei der **Malerei mit farbigen Glasuren mit Conturirung durch reliefartig aufliegende Pasten** (Th. **Deck**) wird die Färbung mittels durchsichtiger, mosaikartig nebeneinander auf dem Scherben angebrachter Glasuren gegeben. Die Trennung der einzelnen farbigen Glasuren kann entweder (wie namentlich bei der Fliesenfabrikation von **Minton** in Stoke) dadurch herbeigeführt werden, dass die Conturen als erhabene Rippen bereits im Scherben ausgeformt werden, oder dass sie aufgemalt werden. Das erstere Verfahren ist in der Weise auszuführen, dass die Umrisse der Zeichnung mit einem Griffel in die Gypsformen eingeritzt werden. Dieselben erscheinen dann nach dem Ausformen erhaben. Bei dem zweiten Verfahren werden die Conturen als schmale Rippen entweder mit Pinsel aufgemalt, oder sie werden mittels einer besonderen Feder aufgelegt. Als Material für die Herstellung der reliefartigen Conturen dient am besten eine Thonpaste von 30 Proc. Glasur und 70 Proc. Steingutmasse von 30 bis 35 Proc. Thonsubstanzgehalt. Um die Conturen gefärbt zu erhalten, setzt man dieser Thonpaste Unterglasurfarben zu. Glasurreichere Pasten fliessen, indem sie stark von den Glasuren angefressen werden, leicht zu breit auseinander, glasurärmere schwinden wenig, ragen deswegen zu sehr aus der Glasurschicht hervor und erscheinen leicht glanzlos. Das Auftragen der Pasten als dünne, die Glasurabschnitte trennende Rippen mit einem spitzen Pinsel ist zeitraubend und mühsam, da dieselben mehrmals übergangen werden müssen, um die erforderliche Höhe von 1 bis 1,5 Millim. zu erlangen. Schneller, in schwungvolleren Linien und in einer einzigen Lage lassen sich erhabene Umrisse für diese Technik durch folgendes kleine Instrument auftragen. Dasselbe besteht aus einem 4 bis 5 Millim. weiten Glasrohre *a* (Fig. 188), an welches unten als Schlickerbehälter ein weiteres Rohr *b* angeschmolzen ist, welches unten in eine feine Spitze ausgezogen wird. Durch den ganzen Apparat geht ein starker Metalldraht *c*, welcher oben durch eine auf dem Glasrohr lose aufliegende Mutter gehalten wird. An das untere Ende des Drahtes ist eine Nähnadel angelöthet, welche leicht spielend durch die feine Spitze des Glasrohres tritt und aus dieser 2 bis 3 Millim. herausragt.

Fig. 188.



Der Schlicker wird mit 1 Th. Glycerin und 2 Th. Wasser zu rahmartiger Consistenz angerieben, durch ein Sieb geschlagen und durch Saugen am oberen Theile des Glasrohres durch die Spitze in den Apparat gebracht. An der Spitze der Nadel hängt stets ein feiner Tropfen Schlicker, welcher sich beim Schreiben mit demselben fortwährend erneuert, indem durch die Vibrationen der Nadel beim Kratzen auf dem Scherben fortwährend Schlicker an der Nadel entlang aus der feinen Glasspitze austritt. — Die Decoration des Steingutes mit durchsichtigen oder durch

Zinnoxyd getrübten Reliefglasuren wird ausgeführt, indem durch Druck oder Malerei dunkelfarbige Umränderungen hergestellt werden; in die dadurch gebildeten Flächenabschnitte werden dann farbige Glasuren in dicken Tropfen eingesetzt. Damit die einzelnen Glasurtropfen nicht in einander fliessen, ist es erforderlich, die Conturfarben mit einer fettigen Substanz eingerieben aufzutragen. Beim Druck wird diese Bedingung stets durch den Druckfirniss erfüllt. Für die Herstellung gemalter Conturen kann man sich irgend eines Oeles, Rüböl, Leinöl, Mohnöl, Lavendelöl bedienen. Die schwerste Benetzbarkeit der Farbenstriche durch die als wässeriger Schlamm einzutragende Glasur und damit das schnellste und sicherste Arbeiten wird jedoch erreicht durch Anwendung einer Lösung von 1 Th. Wachs und 10 Th. Terpentinöl für das Anreiben der Conturirfarben. Damit die perlenartig auf dem Scherben stehenden Glasuren, getrennt durch matte farbige Striche, diese letzteren nicht zu stark angreifen und dadurch die Glasurtropfen zum Zusammenfliessen im Feuer gebracht werden, ist es erforderlich, die hier zu verwendenden Glasuren möglichst zähflüssig zu machen, was durch Zusatz von 12 bis 22 Proc. Löthainer Steingutthon geschieht. — Für Radirungen in Engoben (Sgrafitto) dienen als Unterlage Gefässe von dunkelfarbigem Ton, welche mit einem weissen Ueberzuge versehen sind, oder weisse mit einem dunklen Ueberzuge. Als Ueberzug dienen die früher bei der Schlickermalerei beschriebenen Pasten, bestehend aus 85 Proc. Steingutmasse von 30 bis 35 Proc. Thonsubstanz und 15 Proc. Glasur mit einem entsprechenden Farbezusatz. Dieselben werden fein gemahlen und die zu decorirenden Gefässe in den Schlamm eingetaucht, so dass sie einen dünnen Ueberzug erhalten. Das Radiren geschieht in diesem Ueberzuge derart, dass derselbe mit der Nadel vollständig durchschnitten wird, so dass der darunter liegende gebrannte Scherben zum Vorschein kommt, und die Zeichnung dadurch in farbigen Linien auf weissem Grunde oder in weissen Linien auf farbigem Grunde erscheint. Damit eine dem thonigen Ueberzuge im trockenen Zustande anhaftende gewisse Sprödigkeit nicht durch Ausspringen einzelner Theile die Reinheit der Linien beeinträchtigt, sondern eine gewisse Geschmeidigkeit sich erhält, muss das Radiren entweder geschehen, ehe der Scherben und sein Ueberzug völlig ausgetrocknet ist, oder da dies, namentlich bei grösseren Arbeiten, nicht immer möglich sein wird, muss der Ueberzug einen Anstrich von Glycerin erhalten, welcher ihn dauernd geschmeidig erhält. Nach Fertigstellung der Radirung muss das decorirte Geschirr etwa bei Silberschmelzhitze ausgeglüht werden, um das Glycerin zu zerstören und die Engobe zu befestigen. Dann erfolgt in gewöhnlicher Weise das Ueberziehen mit farbloser Glasur.

Versuche Steingutglasuren mit Schwerspath herzustellen ergaben, dass zwar eine Wechselzersetzung zwischen schwefelsaurem Baryum und Natron eintritt, Baryt in das Glas, Natron in die Galle übergeht, dass aber diese Zersetzung nicht glatt sich vollzieht, ein Theil des schwefelsauren Baryts der Zersetzung sich entzieht und mecha-

nisch von der Galle aufgenommen wird, dass ein Theil der schwefelsauren Salze im Glase gelöst bleibt, und der Gehalt desselben an Schwefelsäure um so grösser ist, je weniger sauer das Glas ist. Es wurden daher als Glasurversatz hergestellt:

	I	II
Schwefelsaures Baryum	116,5	116,5
Kohlensaures Natrium	26,5	26,5
Krystall. Borax	95,5	95,5
Sand	150,0	120,0
Holzkohle	12,0	12,0

Die daraus gewonnenen Gläser zeigten bei der Analyse:

	I	II
Baryt	26,57	28,33
Kieselsäure	50,60	45,12
Schwefelsäure	0,30	1,16

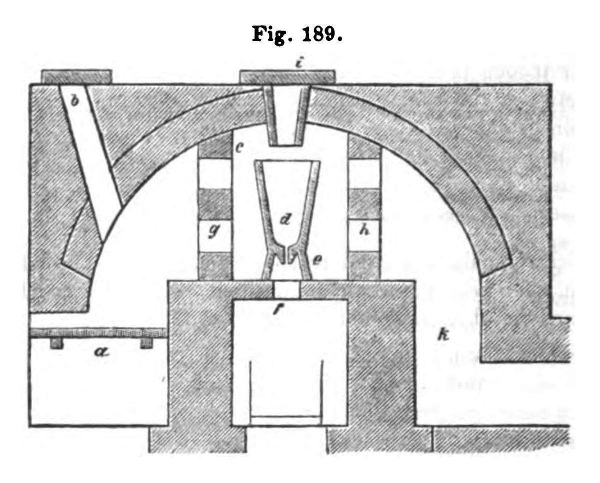
Ein Schwerspath von Niedersachswerfen am Harz, welcher 7 Proc. Kieselsäure, aber kein Fluorcalcium enthielt, verlangte zur Herstellung einer Glasur, wie oben angegeben, folgenden Glasursatz:

Schwerspath	125,3
calcin. Soda	26,5
Krystall. Borax	95,5
Sand	141,2
Holzkohle	15,0

Die so hergestellten Glasuren bildeten, in der nachher zu beschreibenden Weise eingeschmolzen, ein vollkommen klares wasserhelles Glas, welches nach dem Pulvern als Glasur auf die sonst benutzte Steingutmasse aufgetragen, bei Silberschmelzhitze einen sehr blanken und stark lichtbrechenden Glasurüberzug lieferten. Die Glasur ist in Folge ihres höheren Barytgehaltes leichter flüssig, als die bisher benutzte farblose Trisilicatglasur und diente im weiteren Verlauf der Arbeiten ausschliesslich als Grundlage für die Steingutdecoration. Die aus Niedersachswerfener Schwerspath hergestellte Glasur wird seit Jahren ausschliesslich von der chemisch-technischen Versuchsanstalt zur Steingutfabrikation mit stets gleichbleibendem Erfolge benutzt. — Auf der chemisch-technischen Versuchsanstalt bei der Königlichen Porzellan-Manufaktur ist zum Glasurschmelzen umstehend abgebildeter Ofen in Gebrauch. Die Planrostfeuerung *a* (Fig. 189 S. 680) wird durch die mit einer Chamotteplatte zu bedeckende Oeffnung *b* mit Steinkohlen gespeist. Der eigentliche Ofenraum *c* ist gebildet durch ein Gewölbe, in dessen Mitte hinter einander 2 hessische Tiegel *d* angebracht sind. Diese haben am Boden eine mit einer Oeffnung von 3 bis 4 Millim. durchbohrte Nase zum Ausfliessenlassen der flüssigen Glasur in darunter gestellte mit Wasser gefüllte Gefässe. Die Tiegel stehen über einer Oeffnung am Boden des Ofens *f* auf einem ringförmigen Untersatz von Tiegelmasse *e*. Zum Schutz gegen Abkühlung und zur Vertheilung des Feuers sind in den Ofenraum zwei Schirmwände vor und hinter den Tiegeln als durch-

brochene Steinwände *g h* aufgeführt. Zum Einschütten des Glasursatzes dienen die Oeffnungen *i*, welche ebenfalls durch Platten verschliessbar sind. *k* ist der Abzug des Feuers. — Der Ofen wird durch die Feuerungen in helle Gluth versetzt. Dann wird durch die Oeffnungen *i* der Glasursatz in die darunter stehenden Tiegel eingefüllt. Die Zersetzung geht sofort und ohne Schäumen vor sich, die flüssige Glasurfritte

Fig. 189.



sammelt sich am Boden der Tiegel an und fliesst ununterbrochen in einem ziemlich kräftigen Strahle durch die am Boden befindlichen Löcher ab in untergestellte mit Wasser gefüllte Gefässe. In dem Maasse, als sich die Tiegel entleeren, wird von oben neuer Glasursatz aufgefüllt. Es ist so möglich, in einem Ofen mit zwei kleinen 35 Centim. hohen hessischen Tiegeln in 12 Stunden bis 100 Kilogrm. Glasur einzuschmelzen; soll die Leistung vergrössert werden, so ist entweder eine grössere Anzahl Tiegel in den Ofenraum einzusetzen, oder es sind geräumigere Tiegel anzuwenden. Wenn die Tiegel mit einem Brei aus gehacktem Stroh und feuerfestem Thon 1 bis 2 Centim. dick beschlagen werden, halten sie sehr lange aus; es sind deren schon 5 bis 6 mal benutzt worden. — Bei einem noch weiter erhöhten Barytgehalte der Glasuren und gleichzeitiger Verminderung des Natrongehalts zeigten die Glasuren die Eigenschaft stark kalkhaltiger, alkaliarmer Gläser, sich bei langsamem Erkalten milchglasartig zu trüben. Bei Verringerung des Borsäuregehaltes und entsprechender Zunahme der Kieselsäure nahmen die Glasuren eine merklich hervortretende Neigung zum Entglasen an. Man wird deswegen, wenn es sich darum handelt, die Glasuren als Grundlage für die Herstellung farbiger Glasuren, welche möglichst thonerdefrei oder doch thonerdearm sein sollen, zu benutzen, nicht gut über einen Barytgehalt hinausgehen dürfen, welcher die Hälfte (nach Aequivalentgewichten) der flussbildenden Basen beträgt, und einen Borsäuregehalt zu wählen, welcher nicht unter $^1/_5$ des Aequivalents der

Kieselsäure herabgeht. Für gewöhnliche weisse Steingutglasur wird man nicht gut diese vorher beschriebenen Glasuren verwenden können, da sie eines sehr quarzreichen Scherbens bedürfen, dieser aber für die grosse Fabrikation Schwierigkeiten bereitet. Man wird sie nur da anwenden, wo die Rücksicht auf den möglichsten Umfang der Farbenpalette die Anwendung thonerdefreier Glasuren wünschenswerth macht. Für die thonsubstanzreicheren Scherben der gewöhnlichen Steingutindustrie, welche Gebrauchsgeschirre fertigt, kann die beschriebene Barytglasur jedoch sehr wohl als Fritte dienen. — Die thonsubstanzreicheren Massen der Steingutindustrie verlangen eine Glasur, welche sowohl einen gewissen Thonerdegehalt besitzt, um nicht dem Entglasen im lang andauernden Feuer ausgesetzt zu sein, sondern auch, die einen höheren Kieselsäuregehalt aufweist, um nicht haarrissig zu werden. Dieser Kieselsäuregehalt muss um so grösser, die Glasur um so schwerschmelzbarer sein, je thonreicher der Scherben ist. Die Glattbrandtemperatur der gewöhnlichen Steingutglasuren dürfte bei einer Temperatur beginnen, bei welcher eine Legirung von 50 Silber und 50 Gold schmilzt, also schätzungsweise bei 1050°, die der schwerschmelzbarsten bei dem Schmelzpunkt von 85 Gold 15 Platin, etwa 1300° liegen. Glasuren, welche darüber oder darunter in ihrem Schmelzpunkt stehen, dürften sehr selten angewendet werden. Derartige Glasuren erhält man aus der barythaltigen Fritte aber sehr leicht, indem man sie mit Thon und Sand vermischt und dadurch das Glas sowohl thonerdehaltig, als kieselsäurereicher machen kann. — Seger gibt nachstehend die Gewichtsverhältnisse einiger dieser Mischungen:

	Fritte: $BaO, Na_2O, 3SiO_2 (5:1)$	Zettlitzer Erde	Sand	Schmelzpunkt
aO Na_2O) 0,1 Al_2O_3, 3,25 SiO_2 (5,5:1)	292,5	25,9	3,0	etwa Silberschmelzhitze
aO, Na_2O) 0,1 Al_2O_3, 3,50 SiO_2 (6:1)	292,5	25,9	18,0	zwischen Silber- und
aO Na_2O) 0,1 Al_2O_3 3,75 SiO_2 (6,5:1)	292,5	25,9	33,0	Goldschmelzhitze
aO, Na_2O) 0,1 Al_2O_3 4,00 SiO_2 (7:1)	292,5	25,9	48,0	unter Goldschmelzhitze
aO Na_2O) 0,2 Al_2O_3 3,50 SiO_2 (6:1)	292,5	51,8	6,0	etwa 50 Silber 50 Gold
aO, Na_2O) 0,2 Al_2O_3 4,00 SiO_2 (7:1)	292,5	51,8	36,0	etwa Goldschmelzhitze
aO, Na_2O) 0,2 Al_2O_3 4,50 SiO_2 (8:1)	292,5	51,8	66,0	über Goldschmelzhitze
aO, Na_2O) 0,2 Al_2O_3 5,00 SiO_2 (9:1)	292,5	51,8	96,0	etwa 90 Gold 10 Platin
aO(Na_2O) 0,3 Al_2O_3 4,0 SiO_2 (7:1)	292,5	77,7	24,0	über Goldschmelzhitze
aO Na_2O) 0,3 Al_2O_3 4,5 SiO_2 (8:1)	292,5	77,7	54,0	etwa 95 Gold 5 Platin
aO, Na_2O) 0,3 Al_2O_3 5,0 SiO_2 (9:1)	292,5	77,7	84,0	etwa 90 Gold 10 Platin
aO Na_2O) 0,3 Al_2O_3 5,5 SiO_2 (10:1)	292,5	77,7	114,0	etwa 85 Gold 15 Platin

Für die gewöhnlich zur Anwendung kommenden Temperaturen dürfte eine dieser Glasuren passen; sollte dies nicht der Fall sein, und der Scherben sowohl eine sehr thonerdereiche, als auch leichtflüssige Glasur verlangen, so bleibt noch der Ausweg, die Fritte durch Erhöhung ihres Borsäuregehaltes leichtflüssiger zu machen. Es wäre beispielsweise

für eine Fritte von der Formel BaO, Na_2O, 4,5 SiO_2 1,5 B_2O_3 (3 : 1), zu nehmen:

Schwerspath	125,3
Calcinirte Soda	13,25
Krystallisirter Borax . . .	143,2
Sand	126,2
Holzkohle	15,0

oder für eine äusserst leicht schmelzbare Fritte von der Zusammensetzung BaO, Na_2O, 4 SiO_2 2 B_2O_3 (2 : 1)

Schwerspath	125,3
Krystallisirter Borax . . .	191,0
Sand	111,2
Holzkohle	15,0

Für die thon- und sandhaltigen Glasurmischungen bleiben die vorher aufgeführten Verhältnisszahlen bestehen, nur dass die Verhältnisszahl für die erstere Fritte 295, für die letztere 297,5 zu nehmen ist. Selbstverständlich gelten die angegebenen Zahlen nur für den angewendeten Schwerspath; für Schwerspathsorten anderer Bezugsquellen und anderer Zusammensetzung müssen die Verhältnisse in Etwas abgeändert werden [1]).

Entgegen den Angaben von A. Schmidt [2]), dass das chinesische Scharffeuerroth bereits von Salvetat u. A. hergestellt sei, zeigt H. Seger [3]), wie zwar die von Salvetat angegebenen Analysen mit der von Seger leidlich übereinstimmen, welche ergab:

Kieselsäure	71,07
Thonerde	3,24
Eisenoxyd	1,40
Kalk	9,20
Magnesia	1,75
Bleioxyd	4,15
Kupferoxyd	0,92
Kali	8,11
Zinnoxyd	Spur
	99,84

dass aber die Salvetat'sche Erklärung der Analysen falsch ist, da er die Zusammensetzung der Glasur zu 50 Th. Feldspath, 12 Th. Kreide, 6 Th. Kupferoxyd und 38 Th. Sand angibt. Den Gehalt an Kupferoxyd hat er so hoch genommen, weil sich nach seiner Meinung Kupfer in der hohen Temperatur verflüchtigt. Nach Seger ist zwar das Kupferoxyd flüchtig, dringt sogar durch den Scherben hindurch, Oxydul ist aber nicht flüchtig. Seger verwendet für durchsichtiges Roth 0,05 bis 0,25, für opakes Roth 0,50 bis 1,00 Proc. Kupferoxyd; mehr ist schäd-

1) Die chemisch-technische Versuchsanstalt ist bereit, deutschen Fabriken, welche sich mit der Einführung von Barytglasur befassen wollen, im Speciellen weitere Mittheilungen zu machen.

2) Sprechsaal 1883 S. 466.

3) Thonindustriezeit. 1883 S. 427.

lich und erschwert die Fabrikation. Ferner gibt Salvetat an, dass das Geschirr mit reducirender Flamme gut gebrannt werden müsse, was nur schwer zu erreichen sei. Auch dies ist irrig. Gut gebrannt muss das Porzellan mit oxydirender Flamme werden, wenn es schön roth werden soll, und der richtige Zeitpunkt ist nicht leicht zu treffen; aber auch bei Herabminderung des Kupfergehaltes und bei zuletzt oxydirender Flammenbeschaffenheit erhält man mit der Salvetat'schen Vorschrift kein Resultat. Die Glasur wird, wenn nicht grau oder schwarz, wie in den meisten Fällen, höchstens stellenweise kupferfarbig, erlangt aber keineswegs die glühende rothe Farbe der chinesischen Waare. — Th. Deck in Paris und A. Bünzli in Krummnussbaum, Nieder-Oesterreich, haben zwar einzelne derartige Gefässe hergestellt, während erst die königl. Porzellan-Manufaktur in Berlin eine regelmässige Fabrikation erzielt hat, wobei ganze Brände, welche die rothe Glasur tragen, und zwar ohne nennenswerthen Ausfall in einem etwa 5 Kubikmeter haltenden Ofen ausgeführt wurden. Dadurch wird es möglich, die Stücke zu Preisen herzustellen, welche nicht erheblich von denen anderer farbiger Porzellane abweichen. Selbstredend werden für Stücke von ganz besonderer Schönheit in Tönungen, deren Erlangung auch hier einem glücklichen Geschicke zu danken ist, höhere Preise gefordert. Für die der übrigen sind einerseits die Preise für die gleichartige chinesische Waare maassgebend; andererseits werden dieselben oft dadurch erhöht, dass viele Stücke noch Muffeldecoration, Gold und Emaillen erhalten, was bei den chinesischen bekanntlich nie der Fall ist [1]).

Auch Lauth [2]), Direktor von Sèvres, ist es gelungen, das Kupferroth herzustellen auf einem leichtschmelzigeren Porzellane als das Feldspath-Hartporzellan, porcelaine dure derselben Fabrik. Das neue Porzellan scheint also dem Segerporzellan ähnlich zu sein. Derselbe liefert auch Porzellan mit Steingutglasuren, welches als sehr schön gerühmt wird.

Zur Beurtheilung bleihaltiger Glasuren kochte H. Fleck [3]) 10 verschiedene Töpfe dreimal mit Essig aus. Nur eine Glasur gab kein Blei ab, die andern für je 1 Liter Gefässinhalt 1 bis 41 Milligrm.

Um Porzellan, Glas u. dergl. mit einem Ueberzuge von Bleiglanz zu versehen löst J. Emerson-Reinolds [4]) 90 Grm. Natriumhydrat in 800 Kubikcentim. Wasser, löst darin 75 Grm. Bleitartrat und füllt zu 1 Liter auf. Ferner löst man 17 Grm. Schwefelharnstoff in 1 Liter Wasser und erwärmt gleiche Mengen beider Lösungen langsam bis auf 50°, während man die zu überziehenden Gegenstände eintaucht.

1) Vgl. Sprechsaal 1884 S. 200.
2) Vgl. Sprechsaal 1884 S. 521 und 546.
3) Jahresber. d. Centralstelle f. öffentl. Gesundheitspflege in Dresden 1884.
4) Journ. Chem. Soc. 1884 S. 162.

Nach Gebrüder Schönau in Hüttensteinbach (D. R. P. Nr. 23 451) sind zur Erzeugung einer matten Vergoldung auf Porzellangegenständen die Gypsformen auf Modellen mit darauf befestigten erhabenen oder vertieften fein gekörnten Verzierungen hergestellt, so dass die geformten Gegenstände theilweise eine gekörnte Oberfläche haben. Nach dem Verglühen werden die gekörnten Stellen mit Oel überstrichen, dann durch Eintauchen glasirt, wobei die mit Oel überstrichenen Stellen frei bleiben; diese werden nun mit pulverisirter trockener Glasur überstäubt. Nach dem Verbrennen werden die Gegenstände vergoldet, wobei die Abwechselung der Vergoldung auf den glatten und den vorbehandelten gekörnten Flächen den Eindruck von ciselirten goldenen Flächen gibt.

Zur Verzierung von Gegenständen aus Porzellan, Steinzeug u. dergl. werden dieselben nach Angabe der Ilmenauer Porzellanfabrik in Ilmenau (D. R. P. Nr. 29 566) geglüht, dann wird ein aus Gummi und Porzellanmasse hergestellter Brei (Schlicker) entweder mit der freien Hand, oder unter Vermittelung von Lehren so aufgetragen, dass nur die zu verzierenden Stellen des Gegenstandes davon bedeckt sind. Dann werden kleine Stückchen, Brocken oder Splitterchen von zerkleinerten glasirten Porzellanscherben aufgestreut, worauf man den Gegenstand so weit trocknet, dass der Gummischlicker die Scherbenstückchen festhält. Schliesslich wird der Gegenstand im Glattofen (Starkfeuer) gebrannt. Nach dem Abkühlen werden die erhabenen Stellen (das sogen. Decor) mit Glanzgold, Glanzsilber oder anderen Metallfarben überstrichen und diese in der Muffel eingeschmolzen. Bei den fertigen Gegenständen treten die Stellen in Biscuit oder glänzend hervor.

Nach A. Schierholz in Plaue (D. R. P. Nr. 25 246) werden Porzellan, Thonwaaren, Glas u. dergl. mit den gebräuchlichen Emailfarben bemalt und dann, wenn diese noch klebrig sind, mit wasserhellen oder farbigen Streuperlen überstreut, so dass diese sich in dichter Lage auf der Oberfläche des Gegenstandes anzetzen. Der Gegenstand wird hierauf in einer Muffel bis zum Anschmelzen des aufgetragenen Ueberzuges erhitzt, wodurch die ganze Oberfläche desselben zu einem Ganzen vereinigt wird. Die darunterliegenden Farben erhalten durch die Streuperlen, welche einen rauhen Ueberzug darüber bilden, einen eigenthümlichen Glanz.

A. Wasum[1]) untersuchte das Verhalten der erdbasischen feuerfesten Materialien gegen die im Hüttenbetriebe vorkommenden Einflüsse. Aus den in 4 Tabellen zusammengestellten Versuchsresultaten ergibt sich, dass sich aus Dolomit wie aus Kalkstein und in Weissglühhitze gebrannte Magnesia ohne Anwendung eines Bindemittels gute Steine herstellen lassen, während dieses mit Magnesit nicht der Fall ist. Schönere Steine erhält man durch Zusatz von Thon bis zu 5 Proc., ohne dadurch die Feuerbeständigkeit der

1) [illegible] eins zur Beförder. des Gewerbfleisses 1884 S. 104.

Ziegel wesentlich zu beeinträchtigen. Das Brennen der Steine muss in höchster Weissglühhitze und zwar längere Zeit hindurch vorgenommen werden. — Dolomit- und Kalkziegel ohne Bindemittel hergestellt, haben eine Dauerhaftigkeit in trockener Luft von durchschnittlich 3 Wochen. Durch einen Zusatz von Thon wird die Haltbarkeit der Steine ganz bedeutend vermehrt. Die aus Magnesia und Magnesit, mit oder ohne Thonzusatz hergestellten Steine haben eine Dauerhaftigkeit in trockener Luft von über einem Vierteljahre. Von ganz bedeutendem Einflusse auf die Haltbarkeit der Steine ist die Temperatur, in der dieselben gebrannt werden. Je höher die Temperatur bei dem Brennen der Steine war, desto grösser ist die Haltbarkeit derselben. Bei der Construction der Oefen zum Brennen der Steine ist es von Wichtigkeit, die Zugkanäle derartig anzulegen, dass in dem Ofen überall eine gleiche Temperatur herrscht. — Dolomit- und Kalkziegel in rothglühendem Zustande mit Wasser abgekühlt zerfallen sehr rasch. Durch einen Zusatz von Thon bei der Herstellung der Steine wird jedoch das Zerfallen nach dem Abkühlen ganz wesentlich verzögert, und zwar um so mehr, je höher der Thonzusatz war. Werden die Steine nach dem Abkühlen mit Wasser wieder bis zur Rothgluth erhitzt, so erlangen sie hierdurch zwar nicht ihre ursprüngliche Haltbarkeit, sie zerfallen aber doch um mehrere Tage später als diejenigen, bei denen das Wiedererhitzen nicht stattfand. Auf Magnesia- und Magnesitsteine hat das Abkühlen mit Wasser nur geringen Einfluss, da die auf diese Weise behandelten Ziegel noch nach einem Vierteljahre nicht zerfallen waren. Durch das Abkühlen mit Wasser in rothglühendem Zustande erhalten die basischen Ziegel fast stets mehr oder weniger Sprünge. Diese Sprünge sind aber selten derartig gross, dass die Steine direkt nach dem Abkühlen in Stücke zerspringen; sobald aber die Zersetzung beginnt, und die Steine anfangen, zu zerfallen, dann spalten sie sich in der Richtung dieser Sprünge, und zwar der Form der Steine entsprechend, fast immer rechtwinklig zu den beiden Achsen. — Auch bei dem Magnesia- und Magnesitsteinen ist eine geringe Zersetzung, hervorgerufen durch das Abkühlen mit Wasser, insofern wahrnehmbar, als sich dieselben, wenn auch erst nach mehreren Monaten, durch starken Druck mit der Hand in der Richtung dieser Sprünge auseinanderbrechen lassen; die Bruchflächen dieser Stücke haben dann ein mattes Aussehen, während sie sonst glänzend krystallisch sind. — Dolomit-, Kalk- und Magnesitsteine, wenn sie nicht zu sehr durch solche Stoffe verunreinigt sind, welche die Schmelzbarkeit befördern, schrumpfen beim Brennen in höchster Weissgluth um etwa 24 Proc.; Steine, welche aus stark gebrannter Magnesia hergestellt sind, schrumpfen nur um etwa 4 Proc. Alle Stoffe, welche die Feuerbeständigkeit der basischen Steine verringern, vermehren das Schrumpfen derselben. — Kalk- und Dolomitziegel werden von den bei den Eisenhüttenprocessen sich bildenden Schlacken gleich stark angegriffen, während Magnesiaziegel wesentlich widerstandsfähiger gegen dieselben sind, als die beiden anderen

Mineralien. Der schlimmste Feind der basischen Ziegel sind die Oxyde des Eisens, weshalb auch bei der Verwendung der Erdbasen zu feuerfesten Steinen darauf zu sehen ist, dass dieselben möglichst frei von Eisenoxyden sind, da durch dieselben die Feuerbeständigkeit vermindert wird, ohne gleichzeitig die Haltbarkeit der Steine in trockener Luft zu vermehren. Kieselsäure, Phosphorsäure und die Oxyde des Mangans wirken nicht so zerstörend auf die basischen Steine wie die des Eisens. — Das beste Material für basische Steine ist die in höchster Weissglut gebrannte Magnesia. Die daraus hergestellten Steine zeichnen sich durch die grosse Haltbarkeit in trockener sowie in feuchter Luft, durch die grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Schlacken in hoher Temperatur, und das geringe Schrumpfmaass beim Brennen vortheilhaft gegen die aus Kalk oder Dolomit hergestellten Steine aus.

W. Olschewsky[1]) bespricht die Verwitterung bei Verblendsteinen und Terracotten. Sie kann bewirkt werden durch eingesprengte Kalkstückchen. Die darauf zu prüfenden Fabrikate werden in halber Ziegelform oder für Terracotten in entsprechender Stückform in einen Papin'schen Topf gelegt, in dem sich einige Centimeter hoch Wasser befindet, während die zu prüfenden Fabrikate auf einem Dreifuss darüber lagern und direkt mit dem Wasser nicht in Berührung kommen. Nachdem der Topf verschlossen ist, wird derselbe erhitzt und bleiben die Proben während 24 Stunden der Einwirkung des gespannten Wasserdampfes ausgesetzt. Zeigen die Proben bei derartiger Behandlung keinerlei Ab- bezieh. Auseinandersprengungen, so sind Schäden nach dieser Richtung hin bei der Verwendung des Fabrikates nicht zu befürchten. — Chloride geben feuchte Mauern und Mauerfrass, andere lösliche Salze bekanntlich Ausblühungen. — Um solche Ziegel, welche nicht genügend hoch erhitzt worden sind und bei denen die Thonsubstanz demnach durch Wasser noch in mehr oder minder beträchtlichem Grade erweichbar ist, von genügend hart gebrannten durch die Prüfung unterscheiden zu können, ist die Tetmajer'sche Methode der Druckfestigkeitsermittelung im trockenen und wassergesättigten Zustande (S. 689) jedenfalls ein sehr geeignetes Hilfsmittel, welches aus diesem Grunde auch auf der Münchener Konferenz zur Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsmethoden bezüglich der Prüfung von künstlichen Steinen angenommen worden ist (S. 689). So viel steht sicher fest, dass Ziegel, welche im Wasser wirklich noch in mehr oder minder weitgehendem Grade erweichen, nicht als ein Baumaterial angesehen werden können, welches den Witterungseinflüssen ohne anderweitigen Schutz ausgesetzt werden darf. Ergibt sich die Druckfestigkeit für die wassergesättigten Proben mit Sicherheit als wesentlich geringer wie diejenige der trocken geprüften Ziegel, so kann ein derartiges Fabrikat nicht als wetter- und frostbeständig angesehen werden. Ganz unzulässig würde es aber andererseits sein, Ziegel, welche im

1) Töpfer- und Zieglerzeit. 1884 S. 242.

wassergesättigten Zustande eine Festigkeitsschwächung nicht hervortreten lassen und deren Beständigkeitscoefficient ein recht hoher sein und gar über 1 liegen kann, aus diesem Grunde als wetter- und frostbeständig erklären zu wollen. In diesem Falle würde man eine grosse Zahl von Fabrikaten für brauchbar erklären, die es durchaus nicht sind. — Um die Ursachen der Frostschäden zu ergründen, genügt es nicht, allein das Fabrikat, an welchem die Schäden hervorgetreten sind, der Prüfung zu unterziehen, sondern man muss, um ein wirklich zutreffendes Urtheil zu gewinnen, die Verhältnisse mit berücksichtigen, unter welchen das Fabrikat hergestellt und verwendet worden ist. Ziegel von vollständig gleicher Qualität können sich bei dem einen Bau als vollkommen frostbeständig bewähren, während sie bei einem anderen Gebäude schon nach kurzer Zeit der Frosteinwirkung zum Opfer fallen können. Derartige Unterschiede in dem Verhalten von Fabrikaten gleicher Qualität sind einzig und allein der Bauausführung zur Last zu legen, und kann man schon aus diesem Grunde nicht von der Frostbeständigkeit eines Ziegels sprechen, ohne gleichzeitig die Verhältnisse in Betracht zu ziehen, unter welchen er den Witterungseinflüssen trotzen soll. — Wesentlich ist die Brenntemperatur; um sie zu ermitteln, werden aus dem Material, wie die betreffende Ziegelei es verarbeitet, Achtformen hergestellt. Diese Achtformen werden bei verschiedener Temperatur gebrannt und zwar innerhalb der Grenzen, welche für die Oefen der betreffenden Ziegelei in Betracht kommen. An diesen, bei verschiedener Temperatur gebrannten Achtformen werden Porosität und Zerreissungsfestigkeit ermittelt, z. B.:

Brenntemperatur	Porosität	Zerreissungsfestigkeit
etwa 700°	11,23 Proc.	16,5 Kilogrm. u. Quadratcentim.
800	10,56	22,4
850	10,22	25,2
900	9,53	30,5
960	8,16	44,2
1050	2,11	59,5

Porositätsbestimmungen, welche an solchen Fabrikaten ausgeführt wurden, die einerseits sehr bald der Frosteinwirkung zum Opfer gefallen waren, andererseits lange Zeit hindurch sich sehr gut gehalten hatten, ergaben, dass eine Porosität von etwa 9 Proc. als die Grenze anzusehen war, welche die Verblendsteine in frostbeständige und nichtfrostbeständige trennt. Es würde demnach aus der vorstehenden Tabelle, welche für das betreffende Material gilt, hervorgehen, dass Verblendsteine, welche aus diesem Material gefertigt und bei mindestens 930° gebrannt sind, dabei eine Porosität von höchstens 8,5 Proc. haben und mindestens eine Zerreissungsfestigkeit von etwa 35 Kilogrm. und Quadratcentim. aufweisen, als frostbeständig anzusehen sind, wohingegen Ziegel von geringerem Brenngrade, die eine höhere Porosität und geringere Festigkeit haben, der wiederholten Frosteinwirkung nicht widerstehen sollten. — Bei direkten Versuchen waren die Achtformproben, bei 800 bis 850° frostbeständig, während Verblendsteine aus demselben Material

und von gleichem Brenngrade nachweislich sicher durch den Frost zerstört wurden, wenn sie im Mauerwerke Wasser aufzunehmen Gelegenheit hatten und das Wasser zum Gefrieren kam. Festigkeit und Porosität war in beiden Fällen gleich, und kann demnach durch dies Verhältniss allein die Frostbeständigkeit nicht bedingt sein, sondern es hat auch die dichte Oberflächenbeschaffenheit der Maschinensteine Einfluss. Ziegel, bei welchen das Verhältniss zwischen der Scherbenporosität und der Festigkeit ein sehr ungünstiges sein kann, können trotzdem der Frosteinwirkung recht lange Widerstand bieten, wenn gleichzeitig die Oberfläche möglichst porös ist, während solche Ziegel sehr bald der Frostwirkung zum Opfer fallen, wenn ihre Oberfläche dicht ist.

Nach March[1]) ist der wesentlichste Grund für die bei Terracotten auftretenden Zerstörungen in Constructionsfehlern zu suchen.

Nach A. Braun[2]) ist ein Stein nicht frostbeständig, wenn seine Zugkraft geringer ist, als die Expansionskraft des in den Poren bei der Eisbildung enthaltenen Wassers. Diese beträgt aber für 1 Kilogrm. Wasser 79,25 × 425 = 33 681 Meterkilogrm. Braun meint daher, ein Stein sei frostbeständig, wenn die im Kubikcentimeter desselben enthaltene Wassermenge beim Gefrieren nicht eine Kraft hervorbringt, welche grösser ist als die Zugfestigkeit für 1 Quadratcentim. Für den Mangel an Gleichartigkeit rechnet er $^1/_3$ ab. Z. B.:

Bezeichnung	Druck f. d. Quadratcentim., welcher die Zersplitterung herbeiführt	Zugkraft f. d. Quadratcentim., welche den Bruch herbeiführt	Zugkraftcoefficienten für die praktische Verwendung des Materials	Spec. Gew.	Procentsatz des Wasseraufsaugungsvermögens	Expansionskraft des in 1 Kubikcentim. enthaltenen Wassers
1	2	3	4	5	6	7
Burgunder Klinker	150 Kilogrm.	20,40 Kilogrm.	$^1/_3$ $^1/_{20}$	2,60 Kilogr.	8,46 Proc.	7,46 Kilogrm.

$$\left(\begin{array}{l}(^1/_3 + {}^1/_{20})\ 20{,}4 = 7{,}82 \text{ Kilogrm.}\\ \qquad\qquad 20{,}4 - 7{,}82 = 12{,}58 \text{ Kilogrm.}\end{array}\right)$$

Ein Kubikcentimeter enthält 220 Kubikmillim. Wasser. Die Expansionskraft dieses Wassers beim Gefrieren ist 7,46 Meterkilogrm.; die Festigkeit des Steines beim Bruch ist also beinahe dreimal so gross, wie die erste Kraft. Wendet man aber den Reductionscoefficienten für Bruch, nämlich $^1/_3$, aus den oben entwickelten Gründen an, welche sich aus den Versuchen von Hodgkinson ergeben und ferner den Coefficienten von $^1/_{20}$ der Bruchbelastung, um der Lockerung des Gefüges

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 124.
2) Annal. des ponts et des chaussées Jan. 1884.

Rechnung zu tragen, welche vor dem vollständigen Bruch eintritt, so erhält man eine Zahl, welche bedeutend kleiner ist als 20,4 Kilogrm. Der letzte Coëfficient für Ziegel ist sehr klein, und es ist allgemein bekannt, dass der Augenblick, in welchem Risse und Absplitterungen erscheinen, sehr nahe dem Zeitpunkt liegt, in welchem der Bruch stattfindet. Die in Kolonne 3 angegebene Grösse reducirt sich auf 12,58 Kilogrm., eine Zahl, welche noch viel grösser ist, wie die Expansionskraft des im Stein enthaltenen Wassers. Der Burgunder Klinker ist also ein Material, welches bei grosser Porosität dem Frost vollständig Widerstand leistet.

L. Tetmajer[1]) beurtheilt die Frostbeständigkeit wesentlich nach dem Ausfall des sogenannten Beständigkeitscoëfficienten, welcher durch das Verhältniss der Druckfestigkeiten zum Ausdruck gebracht werden soll, die für den Stein im trocknen und im wassergesättigten Zustande ermittelt werden. Tetmajer hat für eine grosse Zahl natürlicher Gesteine der Schweiz die Druckfestigkeit im trocknen und im wassergesättigten Zustande bestimmt. Mit Ausnahme eines einzigen Materials (Kalktuff von Libingen) ist die Druckfestigkeit im wassergesättigten Zustande stets eine geringere und geht die Differenz so weit, dass einzelne Materialien wassergesättigt kaum $^1/_3$ der Festigkeit aufweisen, die ihnen trocken eigen ist. Es ist demnach zweifellos, dass Wasser in den meisten Fällen einen abschwächenden Einfluss auf die Kittkraft des Bindemittels bei den untersuchten natürlichen Steinen ausübt. Da nun beim Gefrieren nur die Festigkeit als Widerstand gegen die Trennung der einzelnen Sandkörnchen in Betracht kommen kann, welche das Bindemittel unter der abschwächenden Einwirkung des Wassers auszuüben vermag, so dürfte der Berücksichtigung des sogenannten Beständigkeitscoëfficienten bei Beurtheilung der Frostbeständigkeit eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen sein. — Ob dieses allgemein auch für Ziegel gilt müssen weitere und umfassendere Versuche zeigen (vgl. S. 686).

Patrize[2]) fand in Ziegelsteinen eine grosse Menge von Bakterien und glaubt, dass diese einen erheblichen Antheil an der Zerstörung der Steine haben.

Die Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsmethoden am 22. bis 24. September stellte für Ziegelsteine Folgendes fest: a) Ziegel sind nach der Methode des Prof. Tetmajer in würfelförmigen Stücken zu prüfen, die durch Aufeinanderlegen je zweier halber Steine erhalten werden, welche durch eine schwache Mörtelschichte aus reinem Portlandcement zu verbinden und an ihren Druckflächen durch Ueberziehen mit einer ebensolchen Mörtelschichte zu appretiren sind. b) Es ist das specifische Gewicht

---

1) Mittheilungen der Anstalt zur Prüfung von Baumaterialien in Zürich Zürich, (Meyer u. Zeller 1884) S. 48.

2) Bullet. de la Soc. scient. de Finisterre 1884.

der Steine zu bestimmen. c) Zur Controle der Gleichförmigkeit des Materials ist die Porosität der Steine zu ermitteln. Dazu sind dieselben vorerst zu trocknen und sodann bis zur Sättigung unter Wasser zu halten. d) Die Prüfung auf Druckfestigkeit ist sowohl bei trockenem, als bei wassergesättigtem Zustande der Steine auszuführen. e) Ein Gehalt der Steine an Kalk und Schwefelkies soll durch mehrstündiges Einwirken gespannter Dämpfe bestimmt werden. f) Die Bestimmung des Gehalts an wasserlöslichen Salzen und der Wetterbeständigkeit überhaupt wird der Commission überwiesen; ebenso die Anstellung von Beobachtungen über das Verhältniss der Porosität der Masse zur Porosität der Oberfläche. g) Bei Bestimmung der Druckfestigkeit sollen im Minimum 6 Probestücke verwendet werden und zwar sowohl in trockenem als auch in wassergesättigtem Zustande. h) Die Prüfung von Pflastermaterial aus künstlichen Steinen wird zusammen mit der des Pflastermaterials aus natürlichen Steinen an die Commission zur Erwägung überwiesen.

Schottauer Klinker[1]), welche in Brünn als Wegbaumaterial Verwendung finden, sind so hart, dass sie durch gut gehärtete Messerklingen nicht geritzt werden; auch durch Feilen wurden sie kaum angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure und ebenso verdünnte Salzsäure bewirkten auch nach mehrtägiger Berührung keine wahrnehmbare Veränderung. Beim mehrstündigen Liegen unter Wasser im luftleeren Raume vermehrte sich das Gewicht der Steine um nichts. Ihre Dichte wurde auf 2,10 festgestellt. Die chemische Analyse verschiedener Stücke ergab die folgenden Resultate:

	I	II
Kieselsäure	65,80 Proc.	65,67 Proc.
Thonerde	12,89 „	13,70 „
Eisenoxyd	4,60 „	4,20 „
Kalk	9,75 „	9,89 „
Magnesia	0,98 „	0,46 „
Alkalien	5,40 „	5,83 „
Feuchtigkeit	0,32 „	0,29 „

1) Mährisches Gewerbebl. 1884.

C. *Cement.*

Nach L. Roth in Wetzlar (D. R. P. Nr. 25 982) wird zur Herstellung von Cement die trockne Mischung aus Schlackenmehl, Bauxit und Kalkstein, oder Kreide, oder die gewöhnliche Rohmischung für Portlandcement mit Carnallitlösung zu einem Teig angemacht, der in Ziegel geformt wird. Die Ziegel werden getrocknet, gebrannt und gemahlen. Der Carnallit kann auch in Pulverform der Mischung hinzugesetzt werden, welche dann mit Wasser versetzt wird; ebenso kann auch das nasse Mischverfahren angewendet werden.

Statt zu dem frisch gemahlenen Portlandcemente 1 bis 2 Proc. Gyps hinzu zu fügen, um ersteren langsamer bindend zu machen, versetzt C. Heintzel in Lüneburg (D. R. P. Nr. 28 873) die Cementmischung vor dem Brennen mit der schwachen Lösung eines leicht löslichen Sulfates; 0,5 bis 2 Proc. Ferrosulfat, zur Rohmischung gesetzt, sollen den Zweck besonders gut erfüllen.

Zur Herstellung von Portlandcement werden nach R. W. Lesley in Philadelphia (Am. P. Nr. 305 201 und 305 754) Kalkstein oder Dolomit mit Schiefer gemischt, gebrannt und gemahlen. Oder es werden Hochofenschlacken mit Kalk oder Dolomit gebrannt.

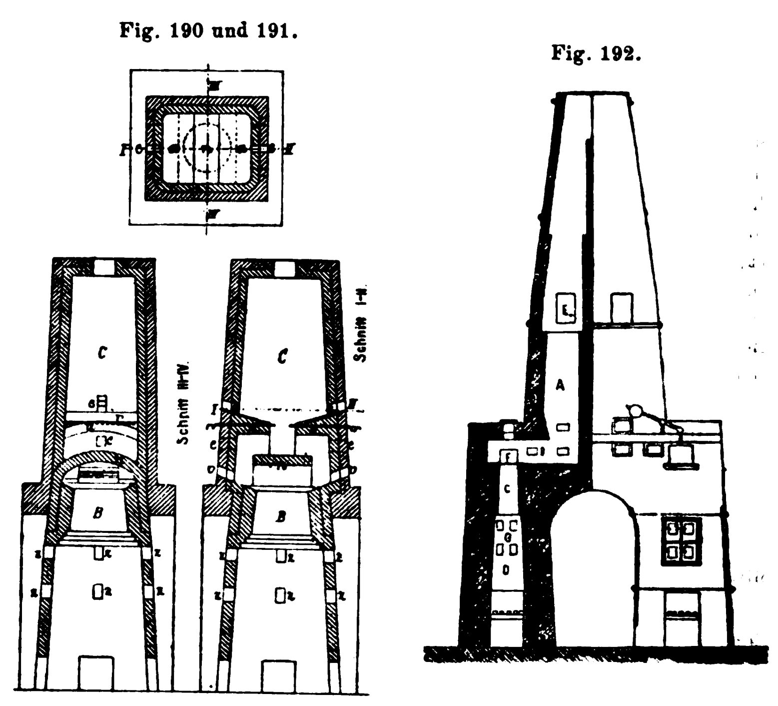
Das basische Futter für Cementöfen von F. Morbitzer in Straza (D. R. P. Nr. 22 696) besteht aus kohlensaurem Kalk oder Gemischen desselben mit kohlensaurer Magnesia, die so weit thonhaltig sind, dass sie nach dem Brennen gerade noch Cementrohmischung geben würden, oder es besteht auch aus Hochofenschlacken oder Pulver von Diabas und Dolerit. Die Masse wird entweder mit Wasser oder auch mit Theer, Asphalt od. dergl. vor dem Einstampfen angemacht. Das Schachtfutter wird entweder als Putz aufgetragen oder zum Ausstampfen des Innern der Wände benutzt, um das Anbacken des Cements zu verhindern, und ein leichteres Stürzen zu ermöglichen.

C. Dietzsch in Malstatt bei Saarbrücken (*D. R. P. Nr. 26 699, 27 742, 27 891 und 28 430, vgl. J. 1883) will bei seinen Cementbrennöfen mittels durch Zahnstangengetriebe bewegter Schieber die vorgeglühte Masse aus den Vorwärmern in den Brennraum befördern. Einfacher ist es, den Vorwärmer C (Fig. 190 u. 191 S. 692) direkt über den Brennraum B zu setzen. Um einen Zwischenraum zwischen dem

Brennraume *B* und dem Vorwärmer *C* herzustellen und es möglich zu machen, den Brennraum *B* für sich zu bedienen, ist derselbe von einem Gewölbebogen *n* überbrückt, auf welchen sich die vom Vorwärmer *C* niederfallende Masse aufsetzt. Zwei weitere Gewölbebogen *a* lassen in ihrer Mitte eine Oeffnung, durch welche die Masse nach *n* niederfällt. Die vom Brennraume *B* aufsteigenden Gase schlagen um den Gewölbebogen *n* herum und treten zwischen *n* und *a* in den Vorwärmer. Die Oeffnungen *e* dienen dazu, die vorgeglühte Masse nach *B* zu befördern; durch

Fig. 190 und 191.

Fig. 192.



die Oeffnungen *v* erfolgt das Schüren und Reinigen des Brennraumes *B*, durch die Oeffnungen *z* das Nachstossen der hängenbleibenden Masse. Im Scheitel der Gewölbe *a* ist noch ein aus einzelnen Stäben bestehender Rechen *r* angebracht, um durch Vor- oder Zurückschieben derselben das Nachfallen der Masse vom Vorwärmer *C* nach dem Brennraume *B* zu regeln.

Der in Malstatt in Betrieb befindliche Ofen von Dietzsch hat folgende Einrichtung. Das künstlich getrocknete Rohmaterial wird durch Fülltrichter *E* (Fig. 192) in den Vorwärmer *A* gefüllt, rollt auf dem überwölbten Verbindungskanal *B* vor und wird mittels schaufelförmiger Werkzeuge von der Arbeitsöffnung *F* aus in den Schmelzraum *C* weiter befördert. Behufs Vorwärmung wird auch das während des

Tages gesammelte Ungare durch die 2 Arbeitsöffnungen eingeführt und auf besagte Sohle des Verbindungskanals gelagert. Etwa an den Wänden des Schmelzraumes *C* angeschweisste Klinker werden durch Oeffnungen *G* losgestossen, so dass sie in den Kühlraum *D* fallen.

Nach L. Tetmajer[1]) öffnet man, sobald der letzte Satz sich gedrückt, die Sinterung soweit vorgerückt ist, dass ein neuer Satz aufgegeben werden kann, die Arbeitsöffnung, ebnet mittels eiserner Rechen die Oberfläche des letzten Satzes und führt die abgewogene Brennstoffmenge in 3 bis 4 Posten ein. Hierauf wird diese gleichmässig vertheilt, geebnet, und nun durch die auf schaufelförmigen Werkzeugen vorgezogene Rohmasse gedeckt. Dies dauert etwa 1 Minute und wiederholt sich etwa alle 18 bis 20 Minuten. Am Rost wird jedesmal gezogen, so oft der Schmelzraum von selbst nicht mehr so tief sinkt, dass ein neuer Satz Platz findet. Am Rost findet in Folge Mehlbildung eine mehr oder weniger stetige Bewegung statt. In Berührung des ohnehin thonreichen Rohmaterials mit der Steinkohle bildet sich ein thonreicheres Kalksilicat an der Oberfläche der Klinker, welches in Berührung mit der kalten Luft zu Staub zerfällt. Beim Ziehen am Rost findet im ganzen Ofen eine ruckweise, doch gleichmässige Bewegung statt; nur wenn Ansätze vorhanden sind, geht die Ofenfüllung mehr oder weniger einseitig nieder. — Während 4tägiger Beobachtung ergaben sich für je 24 Stunden folgende Betriebsresultate:

	Brennstoff-Aufnahme Kilogrm.	Für 100 Kilogrm. Cement Kilogrm.	Abgefahr. Cement Kilogrm.	Ungares Kilogrm.	In Proc.
1.	1055	14,86	7100	610	8,6
2.	1020	13,42	7600	585	7,7
3.	1100	15,06	7300	980	14,0
4.	1100	14,10	7800	—	—
Mittel	1069	14,36	7450	725	10,1

Dagegen erfordert ein gewöhnlicher Schachtofen für 100 Kilogrm. Cement 27,9 Kilogrm. Koks, ein Ringofen 23,7 Kilogrm. Kohle. — Der verwandte Rohstoff hatte nach Heintzel folgende Zusammensetzung:

Thonsubstanz (Silicate) . .	22,987
Kohlensaurer Kalk . . .	74,486
Kohlensaure Magnesia . .	1,268
Wasser und Bitumen . . .	1,170
	99,911

Es wurden dann untersucht: 1. reiner Etagenofen-Cement; 2. an der Luft zerfallenes Mehl aus dem Etagenofen; 3. reiner Schachtofen-Cement; 4. an der Luft zerfallenes Mehl aus einem Schachtofen; 5. Portlandcement, gemahlen aus Schacht- und Etagenofenklinkern, wie das in der Fabrik beim gleichzeitigen Betriebe beider Ofensysteme üblich ist:

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 491.

Bezeichnung	Etagenofen		Schachtofen		Gemiscl Cemer
	Cement	Mehl	Cement	Mehl	
Chemische Analyse, ausgeführt durch Dr. Heintzel.					
Kieselsäure . . .	22,389	24,115	23,132	25,006	Bemerk
Thonerde	8,039	6,269	8,312	7,268	Der gemi Cemei wurde n analysi
Eisenoxyd . . .	4,175	4,687	4,112	4,037	
Kalk	60,095	58,291	59,089	57,077	
Magnesia	1,842	1,776	1,630	1,481	
Kohlensäure und Wasser . . .	1,928	1,563	1,960	1,912	
S u. SO_3 u. Alkalien	1,532 *)	3,299 *)	1,765 *)	3,219 *)	*) nicl bestim
	100,0	100,0	100,0	100,0	
Grenzwerthe nach Fresenius (nach etwa 14tägiger Lagerung; S. 709).					
Glühverlust . . .	1,6 Proc.	1,9 Proc.	1,6 Proc.	1,9 Proc.	1,2 Pro
Alkalinit. d. Wasserl.	5,0 Kbkcmtr.	4,6 Kbkcmtr.	5,3 Kbkcmtr.	3,4 Kbkcmtr.	6,4 Kbk
Gesammt-Alkalinität	22,5 „	20,7 „	22,4 „	20,5 „	22,5
Chamäleon-Verbr. .	0,8 Milligr.	1,9 Milligr.	1,7 Milligr.	2,4 Milligr.	1,5 Mil
Kohlensäure-Aufn. .	0,7 Proc.	0,4 Proc.	1,1 Proc.	0,3 Proc.	1,0 Pro
Allgemeine Untersuchungen (Mittel aus zwei Versuchen).					
Spec. Gewicht . .	3,13	3,02	3,06	3,00	3,1
Litergewicht lose .	1,35	1,14	1,35	1,08	1,3
Litergew. eingerütt.	2,00	1,88	1,95	1,63	2,0
Anmach-Wasser . .	22 Proc.	32 Proc.	22 Proc.	32 Proc.	22 Pr
Luft- und Wasser-Temperatur . .	schwankt	zwischen	16,0°	und	18,3
Erhärtungsbeginn .	54 Minuten	90 Minuten	78 Minuten	105 Minuten	65 Min
Bindezeit, Stunden	9,5	über 24	9	17 bis 18	17 bis
Temperaturerhöhung	2,4°	5,2°	1,5°	2,0°	4,0
Feuerprobe . . .	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestan
Rückstand a. 900 S.	12,3 Proc.	2,2 Proc.	14,4 Proc.	0,9 Proc.	10,1 P
Rückstand a. 5000 S.	34,8 Proc.	23,1 Proc.	36,3 Proc.	17,4 Proc.	40,6 P
Festigkeitsverhältnisse (Mörtel 1 : 3).					
Erhärtungsdauer .	7 T. 28 T. 84 T.	7 T. 28 T. 84 T.	7 T. 28 T. 84 T.	7 T. 28 T. 84 T.	7 T. 28 T
Zugfestigkeit Kilgr.: Quadratcentim. .	13,0 18,0 23,5	5,7 12,3 21,1	9,6 12,9 17,6	4,4 13,3 22,2	8,6 13,
Spec. Gew. d. Probekörper	2,18 2,20 2,20	2,20 2,23 2,26	2,17 2,18 2,21	2,18 2,23 2,25	2,17 2,1
Druckfestigkeit . .	103 145 195,2	64 90 115,2	79 96 131,2	70 89 114,7	86 11
Spec. Gew. d. Probekörper	2,22 2,28 2,28	2,27 2,30 2,29	2,25 2,23 2,26	2,29 2,30 2,31	2,24 2,2

Aus vorstehender Zusammenstellung geht hervor, dass unter sonst gleichen Verhältnissen der mittels Steinkohlen II. Qual. im Etagenofen von Dietzsch gar gebrannte Portlandcement dem mit Koks bedienten Schachtofen-Cement in keiner Weise nachsteht [1]).

---

1) Derartige Oefen sind im Bau bei Heyn in Lüneburg, E. Fewer in Lägerdorf und in Beckum.

Bei der Behandlung der Cemente mit Wasser wird nach H. Lechatelier[1]) nicht, wie man bisher annahm, nur Calciumhydrat gelöst, sondern zum grössten Theile Verbindungen desselben. Man kann jedoch das im Cemente enthaltene Calciumoxyd, ohne die Verbindungen desselben zu zersetzen, durch wiederholtes Behandeln mit wenig Wasser in Lösung bringen; doch soll das Wasser jedesmal, bevor es erneut wird, sich mit Calciumhydrat gesättigt haben, d. h. im Liter 1,3 Grm. Kalk enthalten. Lechatelier fand ferner, dass langsam bindender Cement immer eine grosse Menge freien Kalk, schnell bindender dagegen nur Spuren desselben enthält. Durch allmähliches Erschöpfen des Cementes mit Wasser erhält man Auszüge mit gleichem Kalkgehalte, wie denselben Lösungen synthetisch bereiteter Calciumverbindungen zeigen; beispielsweise enthält 1 Liter der Lösung von:

CaO_2H_2	1,3 Grm.
$Fe_2O_3.4CaO.12H_2O$	0,6
$Al_2O_3.4CaO.12H_2O$ . . .	0,2
$SiO_2.CaO.3H_2O$	0,05

Daraus wird geschlossen, dass die genannten Verbindungen in den entsprechenden Cementauszügen ebenfalls vorhanden seien. — Die wichtigste Rolle bei der Erhärtung der Wassermörtel durch die Krystallisation gelöster Stoffe wird der Verbindung $CaO.SiO_2.3H_2O$ (deren Zusammensetzung nicht durch Analyse, sondern aus der krystallisirten Verbindung $BaO.SiO_2.6H_2O$ abgeleitet ist) zugeschrieben, welche durch Wasser in freien Kalk und in ein saures Silicat, $2SiO_2.CaO$, durch Kohlensäure und Wasser in Kieselsäure und Calciumcarbonat zerfällt. Erstere Zersetzung hört jedoch auf, wenn das Wasser 0,052 Grm. Kalk in 1 Liter enthält. Die Bildung dieses Silicates während der Erhärtung erfolgt entweder durch Vereinigung der beiden Bestandtheile, oder durch Zerfall an Kalk reicherer Silicate, auch vielleicht durch einfache Wasseraufnahme der wasserfreien Verbindung. Die genannten Verbindungen des Kalkes mit Eisenoxyd oder Thonerde, welche im Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Kalk bestehen können, zerfallen durch viel Wasser; doch hört die Zersetzung bei einem Kalkgehalte des Wassers von 0,225 Grm. bezieh. von 0,6 Grm. in 1 Liter bei 15° auf. Eisenoxyd und Thonerde sind beim Brennen zur besseren Verbindung des Kalkes mit der Kieselsäure wesentlich. — Die Aufnahme von Kohlensäure ist beim Erhärten des Cementes nicht wesentlich, das stets eine dünne oberflächliche Schicht bildende Calciumcarbonat ist aber für die Beständigkeit der Mörtel von Werth, da es nur 0,0073 Proc. Kalk an Wasser abgibt.

Ed. Landrin[2]) hat Versuche angestellt, ob Gemische aus Kieselsäure und Calciumoxyd, besonders in solchen Verhältnissen, wie sie den verschiedenen Calciumsilicaten entsprechen, nach dem Erhitzen auf

1) Bullet. de la Soc. de chim. 41 S. 377; 42 S. 82 u. 89; Revue industr. 1884 S. 452.

2) Compt. rend. 98 S. 1053.

Weissglut dasselbe Verhalten zeigen, wie ein auf genannte Weise behandeltes Gemisch, welches er mit dem Namen Pouzzo-Portland (vgl. J. 1883. 648) bezeichnet, d. h. eine leichte Bindung beim Zutritte von Wasser zeigen und bei Gegenwart von Kohlensäure eine beträchtliche Härte annehmen. Landrin fand, dass der Kalk von Thein, dessen Zusammensetzung sich dem Silicate $3CaO.SiO_2$ sehr nähert, nach dem Glühen pulverförmig bleibt und beim Zusatze von Wasser nicht bindet, sondern dass bei längerer Einwirkung von Wasser ein grosser Theil des Kalkes in Lösung geht und ein Rückstand bleibt, welcher der Zusammensetzung des „Pouzzo-Portland" entspricht. Verfasser hielt ferner ein Gemisch, welches dem Silicate $2CaO.SiO_2$ entsprach, 10 Stunden lang auf Weissglut; nur einmal gelang es ihm, eine verschlackte Masse zu erhalten; sonst blieb die Mischung stets pulverförmig. Dennoch war eine Vereinigung der Kieselsäure mit dem Calciumoxyde vor sich gegangen, denn die Masse war nach dem Glühen in Salzsäure vollkommen löslich und erhitzte sich nicht beim Einrühren in Wasser. Nach einem Jahre war ein solches Produkt, mit destillirtem Wasser in einer Röhre eingeschlossen, nur wie Seife erhärtet. Die Erhärtung vollzieht sich jedoch rasch unter Aufnahme von Kohlensäure, wenn man an Stelle des destillirten Wassers mit Kohlensäure gesättigtes Wasser nimmt. — Schliesslich benutzte Landrin eine Mischung von $CaO.SiO_2$ und erhielt je nach der Dauer der Glühung verschiedene Produkte. Eine Stunde geglüht, war das Gemisch noch pulverig; nach 2 Stunden war es gefrittet. Beide Produkte lösten sich leicht und vollkommen in Salzsäure und erhitzten sich beim Zutritte von Wasser nicht; bei beiden trat beim Einrühren in Wasser Bindung ein; es lag daher eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Calciumoxyde vor. Ein drittes 4 Stunden lang geglühtes und zum Schmelzen gebrachtes Produkt ging keine Bindung ein, selbst nicht nach mehrjährigem Liegen in Wasser; dagegen trat bei Anwendung von Kohlensäure haltigem Wasser wie bei den anderen Mischungen Bindung und gleichzeitige Erhärtung ein. Calciumsilicate, bei einer hohen Temperatur geglüht, binden stets schwer und erhärten nicht unter Wasser. Die Kohlensäure beschleunigt die Bindung; sie ist es allein, welche den schliesslichen Grad der Erhärtung für die Cemente bedingt.

De Perrodil[1]) setzte eine gleiche Anzahl Würfel aus Portlandcement von Longuetty u. Comp., welcher nach der völligen Austreibung des Wassers und der Kohlensäure folgende Zusammensetzung hatte:

Kieselsäure	23,8
Quarz	1,3
Thonerde	8,9
Eisenoxyd	2,0
Calciumoxyd	63,6
Magnesia	0,4
	100,0

1) Génie civ. 6 S. 30.

theils der Luft aus, theils legte er die Proben in Wasser. In verschiedenen Zwischenräumen untersuchte Verfasser die Festigkeit und analysirte die Würfel, um festzustellen, wie viel Kohlensäure und Wasser gebunden waren. Er fand, dass die Festigkeit sich mit der Wasseraufnahme vermehrt und daher die Widerstandsfähigkeit der Mörtel in Wasser bedeutender wie in der freien Luft wird:

Alter der Würfel	In 100 festen Theilen sind enthalten in				Bruchbelastung	
	den Würfeln unter Wasser		den Würfeln an der Luft		der Würfel unter Wasser	der Würfel an der Luft
	chemisch gebunden. Wasser	Kohlensäure	chemisch gebunden. Wasser	Kohlensäure		
1 Tag	6,4	0	6,1	0	48,6	33,6
3 Tage	8,7	0	6,2	1,8	119,2	84,0
7 Tage	9,2	0	6,0	1,8	141,6	104,9
15 Tage	12,8	0	8,0	1,0	163,4	122,8
1 Monat	15,4	0	6,5	2,8	234,2	108,0
2 Monate	14,6	0	7,6	4,0	293,4	123,8
3 Monate	11,2	0	4,3	6,0	231,2	126,6
6 Monate	15,3	0	8,3	5,8	329,6	171,6

Zur maassanalytischen Bestimmung der Thonerde im Cemente wird, wie H. Prunier[1]) angibt, 0,428 Grm. Cement mit 2 Kubikcentim. Wasser und 2 Kubikcentim. reiner Salpetersäure bis zur Lösung erwärmt und hierauf mit 20 Kubikcentim. Wasser versetzt. Die Flüssigkeit wird nun mit 10 Tropfen einer 0,02procentigen Lösung von Tropäolin 00 versetzt, dann mit Ammoniak, bis die Färbung eine schwach rosarothe geworden ist. Zur völligen Entfärbung gibt man dann verdünntes Ammoniak hinzu, bis ein Tropfen der Lösung auf weissem Porzellan mit Tropäolin farblos ist, oder eine schwach gelbliche, nicht aber grauröthliche Färbung zeigt. Ferner fügt man 10 oder 15 Kubikcentim. Halbnormal-Ammoniak hinzu, bringt das Gewicht der Flüssigkeit mit Wasser auf 50 Grm., mischt und filtrirt. Von dem Filtrate nimmt man 20 Kubikcentim. (= 0,172 Grm. Cement), färbt mit 3 bis 4 Tropfen Lackmus und titrirt mittels Halbnormal-Salpetersäure bis zwiebelroth. Ist nun vorher der Gehalt des Cementes an Eisenoxyd mit Kaliumpermanganat ermittelt, so erhält man, da 1 Proc. Fe_2O_3 0,642 Kubikcentim. der Halbnormalsäure entspricht, den Procentgehalt an Thonerde, indem man die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Halbnormalsäure zu dem Produkte aus dem Procentgehalte an Eisenoxyd und der Zahl 0,642 hinzuzählt und diese Summe von 20 oder 30 abzieht, je nachdem man 10 oder 15 Kubikcentim. Halbnormal-Ammoniak angewendet hat.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 97.

Böhme[1]) stellt in Tabellen die Versuchsresultate über 194 verschiedene Cementproben zusammen. Daraus ergibt sich, dass von den 194 Cementen, welche für 28 Tage alte Normenproben geprüft wurden, nur 9 Cemente den Normen nicht genügten, d. h. für die Proben eines Mörtels aus 1 Th. Cement mit 3 Th. Normalsand, welche die ersten 24 Stunden an der Luft, die übrige Zeit unter Wasser erhärteten, eine Zugfestigkeit von weniger als 10 Kilogrm. f. d. Quadratcentim. hatten. Dagegen ergaben von den nach diesen Normen untersuchten 194 Cementen 153 Cemente eine Zugfestigkeit von über 15 Kilogrm., 69 von über 20 Kilogrm. und 11 Cemente von über 30 Kilogrm. auf den Quadratcentimeter.

Die Seite 689 erwähnte Versammlung in München fasste bezieh. der Untersuchung hydraulischer Bindemittel folgende Beschlüsse:

1) Die Bestimmung des spec. Gew. eines hydraulischen Bindemittels soll einheitlich mittels des Schumann'schen Volumometers (S. 707) erfolgen.

2) Zur Bestimmung des Volumengewichts eines hydraulischen Bindemittels in eingerütteltem Zustande ist ein cylindrisches Litergefäss mit 10 Centim. Höhe zu benützen.

3) Die Commission wird beauftragt nach entsprechend scharfen, abgekürzten Methoden zur Bestimmung der Volumenbeständigkeit der hydraulischen Bindemittel bei Luft- und Wassererhärtung zu forschen.

4) Die Feinheit der Mahlung hydraulischer Bindemittel soll mittels eines Siebes mit 900 und 5000 Maschen im Quadrat einheitlich controlirt werden. — Die Commission wird ersucht, Vorschläge über die Drahtdicke der Siebe vorzubereiten.

5) Die Abbindungsverhältnisse der hydraulischen Bindemittel sollen mittels einer 300 Grm. schweren Normalnadel mit 1 Quadratmillim. Querschnittsfläche einheitlich controlirt werden (vgl. J. 1883. 643). Ob ein hydraulisches Bindemittel als rasch, halblangsam oder langsam bindend zu bezeichnen sei, entscheidet der Erhärtungsanfang des in Normalconsistenz angemachten Cement- beziehungsweise hydraulischen Kalkbrei's. Jedes hydraulische Bindemittel kann als abgebunden bezeichnet werden, sobald die Erhärtung so weit vorgeschritten ist, dass die Normalnadel am Kuchen keinen Eindruck hinterlässt. Zur Bestimmung der Normalconsistenz dient ein nach dem Princip der Normalnadel construirter Consistenzmesser mit 330 Grm. Gewicht und 1 Centim. Schaftdurchmesser. — Es ist wünschenswerth, dass von der Normalconsistenz ausgehend, Abbindeversuche auch mit höheren Wasserzusätzen Fall für Fall ausgeführt werden. Die Commission wird eingeladen, passende Vorschläge zur Normirung der Consistenz vorzubereiten.

6) Die Bindekraft hydraulischer Bindemittel soll durch Prüfung der Festigkeit an Mischungen mit Sand[2]) ermittelt werden. Das normale Mischungsverhältniss wird in Gewichtstheilen zu 1 : 3 festgestellt.

7) Die gewöhnliche Qualitätsprobe ist die Zugprobe; sie wird mittels des deutschen Zerreissungsapparates an Probekörpern einheitlicher Form und Abmessungen ausgeführt. Der Bruchquerschnitt der Probekörper hat 5 Quadratcentim. zu betragen.

---

1) Mittheil. der kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1884 S. 129.

2) Die Versammlung beschliesst, dass der Normalsand bestehen solle: zur Hälfte aus Sand von der Korngrösse, welche durch ein Sieb von 64 Maschen auf 1 Quadratcentim. geht und dann auf einem Siebe von 121 Maschen liegen bleibt; zur andern Hälfte aus Sand, der ein Sieb von 121 Maschen passirt und auf dem Siebe von 225 Maschen liegen bleibt.

8) Die maassgebende, werthbestimmende Festigkeitsprobe ist die Druckprobe; sie wird an Würfeln mit 50 Quadratcentim. Querschnittsfläche vorgenommen.

9) Sämmtliche Probekörper der Sandfestigkeit für Zug und Druck sind in gleicher Consistenz und in derjenigen Dichte zu erzeugen, welche die Gewichtseinheit der trockenen Mörtelsubstanz bei constanter Rammarbeit ergibt. — Die Commission wird ersucht, einen normalen Rammapparat zu construiren, die normale Mörtelconsistenz und die Einheit der Rammarbeit festzustellen (vgl. S. 701).

10) Sämmtliche Probekörper müssen die ersten 24 Stunden in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume an der Luft, die übrige Zeit bis unmittelbar zur Vornahme der Probe unter Wasser aufbewahrt werden. Das Wasser ist alle 8 Tage zu erneuern.

11) Zur Erhebung der Zug- und Druckfestigkeit des Normalmörtels sind in jeder Alterklasse 6 Probekörper nöthig. Die Durchschnittsziffer aus den 4 höchsten der gewonnenen Resultate ist als die maassgebende anzusehen.

12) Für sämmtliche hydraulische Bindemittel wird die 28 Tagprobe als die maassgebende angenommen.

Die Gesellschaft der amerikanischen Civilingenieure [1]) hat folgende vorläufige Prüfungsvorschriften für Cement aufgestellt:

I. Bei der Entnahme von Cementproben zu Versuchszwecken ist der Cement in hinreichender Tiefe aus dem Innern der Originalverpackungen zu nehmen, um eine möglichst hohe Qualitätszahl zu erhalten. Diese Proben sind in dicht verschlossenen Behältern, unzugänglich dem Licht und der Feuchtigkeit, so lange aufzubewahren, bis sie für die Cementprobe durch Sieben oder auf andere Weise zu einer durchweg gleichmässigen Masse gemischt werden.

II. Bestimmung des Procentsatzes dem Gewichte nach von jeder Probe, welcher durch Siebe von 2500, 5475 und 10000 Maschen auf den Quadratzoll (6,4514 Quadratcentim.) zurückgehalten wird.

III. Bei den mit Sand versetzten Mörtelproben muss der Sand scharf, gut gewaschen und getrocknet sein. Man wirft dabei Alles zurück, was durch ein Sieb von 400 Maschen auf 1 Quadratzoll nicht hindurchgeht oder was durch ein Sieb von 900 Maschen hindurchfällt.

IV. Der Sandzusatz zum Cement für die Anfertigung der Probekörper ist sorgfältig dem Gewicht nach zu bestimmen. Der Sand ist anhaltend mit dem Cement im trocknen Zustande vor dem Zusetzen des Wassers zu mischen. Wenn irgend möglich, ist das ganze Anmachewasser, welches nöthig ist, um die Mörtelproben in der gewünschten Consistenz zu liefern, auf ein Mal zuzusetzen. Die weitere Bearbeitung mit dem Spachtel oder der Kelle soll schnell und kräftig sein, und ist die Mörtelmasse schnell in Formen zu bringen und der ganze Formprocess vor dem Beginn der Erhärtung zu beendigen.

V. Zum Anmachen und zum Uebergiessen der modellirten Probekörper ist gewöhnliches frisches, reines Wasser zu nehmen von einer Temperatur, welches dasselbe annimmt, wenn es in einem Raume von 60 bis 70° F. (15,5 bis 21,1°) in offenen Gefässen steht.

VI. Für die Bestimmung der Festigkeit werden Zugproben empfohlen. Eine bestimmte Form und Grösse der Probekörper und Klammern wird vorgeschrieben.

VII. Wünschenswerth ist die Bestimmung des Inhalts der gegebenen Gewichte des Cements, und wird für diesen Zweck folgende Methode empfohlen: Man nehme einen Cylinder von 9 Zoll Länge mit einem lichten Querschnitt von 2 Quadratzoll, siebe den zu messenden Cement, so dass man eine gleichmässige Masse erhält und wäge sorgfältig bei Portlandcement 5 Unzen und bei amerika-

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 403.

nischem hydraulischen Cement 4 Unzen ab. Diese Probe schüttet man in den Cylinder, welcher fest aufstehen muss. Jetzt führt man in den Cylinder einen dichtschliessenden Kolben, welcher sich ohne Reibung bewegt, bis auf den Cement herab. Kolben und Zubehör wiegen genau 50 Pfund. Nachdem diese Last 1 Minute darauf geruht hat, soll dieselbe entfernt und der Inhalt des comprimirten Cements bestimmt werden. Wird zur Mörtelprobenbereitung Sand gebraucht, so ist das Gewicht eines dem Cementvolumen gleichen Sandvolumens zu bestimmen. Man schüttelt den Sand solange, bis sein Inhalt unverändert bleibt und wiegt ihn nachher.

VIII. Die am Probekörper anfänglich angreifenden Zugkräfte sollen nicht grösser sein, wie die Hälfte der eingeschätzten Bruchbelastung. Nachher soll die Zugkraft regelmässig wachsen ungefähr in dem Verhältniss von 100 Kilogrm. in der Minute, bis der Bruch eintritt. Ist es wünschenswerth die Festigkeit von Cementen zu vergleichen, welche auf verschiedenen Prüfungsmaschinen zerbrochen werden, so wird es sich empfehlen, zuerst die fraglichen Maschinen selbst zu vergleichen dadurch, dass man gleiche Reihen von Probekörpern auf jeder Maschine zerbricht und dabei die eigenthümlichen Unterschiede der Maschinen bestimmt.

IX. Für Portlandcemente wird die folgende Methode empfohlen: Nimm hinreichend Cement, um zu formen: 5 Probesteinchen (1 Th. Cement, 3 Th. Sand dem Gewichte nach), 10 Probesteinchen aus reinem Cement und 2 Kuchen aus reinem Cement 2 bis 3 Zoll im Durchmesser, 0,5 Zoll dick mit dünnen Rändern (1 Zoll = 25,4 Millim.).

X. Man notire die Zeit in Minuten, welche diese Kuchen, wenn sie mit Wasser bis zur Consistenz eines steifen, plastischen Mörtels angemacht sind, brauchen, um so hart zu werden, dass sie der von Gillmore empfohlenen Drahtprobe Widerstand leisten, nämlich einem halbzölligen Draht, belastet mit $^1/_4$ Pfund oder einem $^1/_{24}$ Zoll starken Draht, belastet mit 1 Pfund. Ist einer der Kuchen genügend erhärtet, so soll derselbe unter Wasser gelegt werden, und täglich nachgesehen werden, ob derselbe sich verwirft, oder ob sich an seinen Rändern Risse zeigen (Probe der Volumenbeständigkeit). Der übrigbleibende Kuchen wird weiter der Luft ausgesetzt behufs Beobachtung seiner Farbe. Bei gutem Cement soll dieselbe überall bläulich grau mit gelben Flecken vermischt sein (1 Pfund = 453,6 Gramm).

XI. Man fertigt 5 Probesteinchen aus 1 Th. Cement und 3 Th. Sand dem Gewicht nach an. Ferner stelle man 10 Steinchen aus reinem Cement her. Die Formen müssen während der ganzen Anfertigungszeit auf Glas oder Schiefer oder einem anderen nicht absorbirenden Material liegen.

XII. Das Verhältniss des Wassers dem Gewichte nach soll bei reinem Cement 20 bis 25 Proc. betragen oder mehr, je nach Feinheit, Alter oder anderen Eigenschaften des Cements oder nach der Temperatur der Luft.

XIII. Wünschenswerth für die Probe ist ein steifer plastischer Mörtel. Enthält dieselbe nur wenig mehr Wasser, so wird die Zugfestigkeit besonders bei der 7 Tagesprobe merkbar herabgedrückt. Mit dem zunehmenden Alter nimmt der schädliche Einfluss des überflüssigen Anmachewassers ab. Bei Mischungen von 1 Th. Sand oder 3 Th. Cement dem Gewicht nach sollte das Anmachewasser nicht viel von 10 Proc. des gesammten Sand- und Cementgewichtes abweichen.

XIV. Sobald die Formen gefüllt sind, soll die Masse fest eingedrückt werden. Auf die Probesteinchen sollte ein feuchtes Tuch gelegt werden, bis sie so hart geworden sind, dass sie unter Wasser gelegt werden können.

XV. Die Formen sind zu entfernen, sobald die Steinchen hart genug geworden sind, um dies auszuhalten. Der Gleichförmigkeit wegen sind sowohl die Steinchen aus reinem Cement, wie die aus Sand und Cement hergestellten nach 24 Stunden unter Wasser zu legen.

XVI. Die Proben sollen immer unmittelbar, nachdem man sie aus dem Wasser genommen hat, zur Prüfungsmaschine gebracht und dort zerbrochen



werden. Temperatur und Probesteinchen und des Versuchszimmers ist gleichmässig auf 60 bis 70° F. (15,5 bis 21,1°) zu halten.

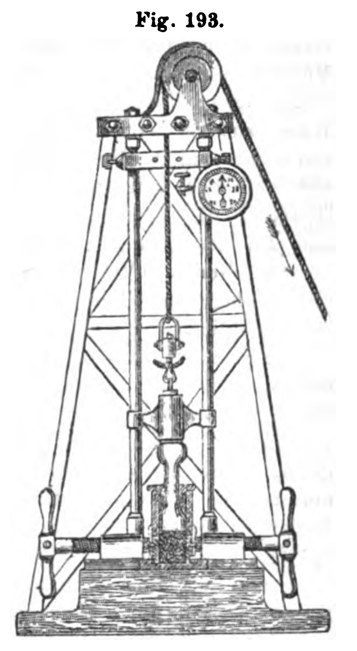
XVII. Die Hälfte der reinen Cementsteinchen ist beziehungsweise nach 7 bis 28 Tagen zu zerbrechen. Alle aus 1 Th. Cement und 3 Th. Sand hergestellten Steinchen sollen nach 28 Tagen zerbrochen werden und die Zugfestigkeit gleich dem Mittelwerth aus den Bruchbelastungen gesetzt werden.

F. Schott[1]) liess ein und denselben Cement an drei verschiedenen Stellen prüfen:

	Zugfestigkeit nach 1 Tag in Luft, und Mischung	Druckfestigkeit nach 27 Tagen in Wasser 1 Cem.: 3 Normalsand
Eidgenöss. Prüfungs-Anstalt für Baumaterialien in Zürich	25,20	321,4
Königl. Prüfungs-Station für Baumaterialien in Berlin	24,06	167,6
Laboratorium von Heintzel in Lüneburg	23,20	189,2

Diese Zahlen zeigen genügend, dass ein einheitliches Verfahren bei Herstellung und Prüfung der Probekörper für Druckfestigkeit festgestellt werden muss, ehe die Normirung einer zu fordernden Minimal-Druckfestigkeit erfolgen, oder gar von einem bestimmten Verhältniss zwischen Zug- und Druckfestigkeit gesprochen werden kann. Da diese Unterschiede voraussichtlich von der verschiedenen Dichte der Probekörper abhängt, so verdient die von Tetmajer construirte Ramme (Fig. 193) Beachtung. Die Form für Herstellung der Würfel zur Druckprüfung wird in einem schwalbenschwanzförmigen Einschnitt der eisernen Bodenplatte des Apparates gegen eine Rückleiste stossend eingeschoben, eine genau passende, zur Aufnahme der Füllung dienende Ueberform darauf gestellt und mittels herabdrehbarer Laschen und seitlich angebrachter Schrauben Oberform mit Unterform fest verbunden und unverrückbar festgestellt. Der Mörtel aus bestimmten Gewichten von Bindemittel und Sand nebst dem erforderlichen Wasser wird für jeden Probekörper besonders bereitet, 5 Minuten gut durchgearbeitet, in die Form mit Ueberform gefüllt und eben vertheilt. Sodann wird ein genau passender in der Oberform sich leicht führender eiserner Stempel darauf gestellt und auf diesen mittels eines Rammgewichts eine bestimmte Anzahl Schläge aus be-

Fig. 193.



1) Deutsche Bauzeit. 1884 S. 404.

stimmter Fallhöhe ausgeübt. Nach Entfernung des Pressstempels und der Ueberform wird der die Form überstehende Mörtel abgestrichen, die Oberfläche mittels eines breiten ebenen Messers geglättet und der Probekörper aus der Form genommen. Die Hebung des Rammklotzes erfolgt durch Anziehen einer über eine Rolle laufenden Schnur. Derselbe läuft in seitlicher Führung, löst sich in bestimmter Höhe selbstthätig aus und ist so geformt, dass die Schläge stets genau centrisch wirken. Ein Schlagzähler soll noch angebracht werden. — Tetmajer verwendet für Herstellung der Würfel von 50 Quadratcentim. Querschnitt stets genau 750 Grm. Trockensubstanz und es sind die benutzten 2 Gewichte für Bindemittel und Sand so hergestellt, dass das Mischungs-Verhältniss nach Gewichtstheilen 1 : 3 beträgt. Der Rammklotz wiegt 800 Grm., die Fallhöhe beträgt 1 Meter und jeder Probekörper erhält 25 Schläge, entsteht also unter Leistung der constanten Arbeit von 200 Meterkilogrm. Das zur Mörtelbereitung erforderliche Wasser wird durch Vorversuche bestimmt und der Natur des Bindemittels entsprechend so bemessen, dass die Flächen des Probekörpers zwischen den Sandkörnchen etwas Flüssigkeit zeigen, aber während der Anfertigung kein Wasser aus der Masse austritt. Es wird also nicht, wie die Normen vorschreiben, mit gleichem procentualen Wasserzusatz, sondern, den Verhältnissen der Praxis mehr entsprechend, mit gleicher Mörtel-Consistenz gearbeitet. Bei geringer Ueberschreitung des erforderlichen Wasserzusatzes spritzt solches unter den letzten Schlägen am Boden der Form nach allen Richtungen, durch feine Cementtheilchen getrübt, aus, wie Versuche zeigten. Die erzeugten Probekörper zeigen in ihrem Gewichte und somit in ihrer Dichte kaum nennenswerthe Unterschiede und die Herstellung geht schnell von statten. — Die erzeugten Probekörper fallen, wie Versuche zeigten, weniger dicht aus, als die von Hand eingeschlagenen, allein es kann nicht Aufgabe eines Prüfungs-Verfahrens sein, möglichst hohe, sondern nur möglichst zuverlässige, vergleichbare Zahlen zu liefern und für Erreichung dieses Zieles scheint der beschriebene Apparat, bei welchem der Einfluss der Person auf die für die spätere Festigkeit geradezu bestimmend wirkende Dichte des Probekörpers nahezu ausgeschlossen ist, von Bedeutung. Sollte es nicht gelingen, die Probekörper für die Zugprüfung nach derselben Methode herzustellen, so kann doch sowohl der Wasserzusatz, wie die Dichte der Druckprobekörper als Maassstab bei Herstellung ersterer dienen und mit Hülfe der Waage gleiche Dichte beider erzielt werden. Erst dann wird man entscheiden können, ob bei den verschiedenen Arten hydraulischer Bindemittel ein bestimmtes, diesem eigenthümliches Verhältniss zwischen Zug- und Druckfestigkeit vorhanden ist. — Nach spätern Mittheilungen haben die mit Benutzung des Apparats angestellten Versuche übrigens noch kein sicheres Resultat gegeben, und werden die Probekörper in Zürich vorläufig noch von Hand aber in bestimmter Dichte erzeugt. Der Apparat wird bis zum Abschluss der angestellten Versuche benutzt zur Bestimmung der Mörtel-Ausgiebigkeit, der erfor-

derlichen Wassermenge und der für die Herstellung der Probekörper maassgebenden normalen Dichte bei 200 Meterkilogrm. Rammarbeit. — Nach Schott sollte die bei vergleichender Werthschätzung hydraulischer Bindemittel zu stellende Frage lauten: Wie verhalten sich die Festigkeiten verschiedener Mörtel, welche im gleichen Volum (der fertigen Mörtel) gleiche Gewichtsmengen der Bindemittel (Handelswaare) enthalten?

E. Morrison[1]) beschreibt einen Zerreissapparat.

Auf der Generalversammlung des Vereins Deutscher Cement-Fabrikation am 23. Febr. lieferte R. Dyckerhoff den Nachweis, dass die Zugfestigkeit mit 3 Th. Sand nicht als Werthmesser für verschiedenartige hydraulische Bindemittel benutzt werden kann, wie folgende Tabelle zeigt:

Material	Bindezeit	1 Bindemtl. u. 3 Sd. 28 Tage erhärtet Kilogr.: Quadcm.		Quotient Druck / Zug	Wasser auf 1000 Gramm trocknen Mörtel
	Min.	Zug	Druck		Gramm
A. Reiner Portland-Cement . . .	540	24,5	199,2	8,2	100
B. Desgl.	90	18,1	147,0	8,1	100
C. Desgl.	60	12,7	108,2	8,5	100
D. Vermischter Cement (Kalk) . . .	660	13,2	78,4	5,9	100
E. Desgl. (Kalksilicat)	780	13,1	80,8	6,2	100
F. Schlackencement (sg. Puzzolancem.)	720	13,2	72,0	5,5	120
G. Romancement	20	7,9	40,0	5,1	125
1 Vol. Trass, 1 Vol. hydr. Kalk, 1 Sand		11,0	62,4	5,7	190
4 Vol. Trass, 2 Vol. Kalkteig, 3 Sand		13,4	70,4	5,3	190
1 Th. Cement B, 1/2 Kalkhydrat, 6 Sand		10,1	81,6	8,1	105

Bei sämmtlichen Proben wurde der Wasserzusatz so bemessen, dass beim Einschlagen Mörtel von derselben Consistenz wie beim Normenverfahren erhalten wurde. — Die Druckprobe-Körper (Würfel von 10 Centim. Seitenlänge) erhielten stets den gleichen Wasserzusatz wie die entsprechenden Zugproben. — Alle Proben sind mit Normalsand angefertigt worden.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass unter allen Materialien Portlandcement das günstigste Verhältniss zwischen Zug- und Druckfestigkeit aufweist; mindestens beträgt die Verhältnisszahl 8. Schon wesentlich ungünstiger verhalten sich die vermischten Cemente, bei denen die Druckfestigkeit nur das 6fache der Zugfestigkeit beträgt, während die anderen Materialien: Puzzolancement und Romancement ein noch geringeres Verhältniss ergeben. Aehnliche Verhältnisse sind auch für die Mischung von 1 Th. des Bindemittels zu 1 Th. Sand gefunden; doch fällt der Quotient dabei überall etwas höher aus. — Die Zahlen der Tabelle zeigen, dass man die verschiedenen hydraulischen Bindemittel durchaus falsch beurtheilt, wenn man nur ihre Zugfestig-

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *247.

keiten vergleicht. Denn es müssten z. B. die drei Materialien D, E und F der Tabelle, wenn die Zugfestigkeits-Zahl von 13 Kilogrm. der richtige Maassstab für ihren Werth wäre, mindestens die gleiche Druckfestigkeit von 108 Kilogrm. erreichen, die der unvermischte Portlandcement C aufweist; thatsächlich ergeben sie nur 72 bis 81 Kilogrm. Um noch weiter zu zeigen, wie wenig die Zugfestigkeit zu einem richtigen Vergleich verschiedener Bindemittel geeignet ist, sind der Tabelle die Zug- und Druckfestigkeits-Zahlen zweier Trassmörtel und eines Cement-Kalk-Mörtels beigefügt. Darnach hat letzterer in Folge seiner hohen Dichte eine höhere Druckfestigkeit als der Trassmörtel, während die Zugfestigkeit eine geringere ist. Man ersieht ferner, dass die Cement-Kalk-Mörtel des Cements B, aus 1 Th. Cement, $^1/_2$ Th. Kalkhydrat und 6 Th. Sand bestehend, mindestens die gleiche Druckfestigkeit besitzen, wie die vermischten Cemente D und E und der Schlackencement bei Zusatz von nur 3 Th. Sand.

Der Verein beschloss dementsprechend: „Als maassgebende Festigkeitsprobe für hydraulische Bindemittel kann nur die Druckprobe betrachtet werden, während die Zugprobe nur als Qualitätsprobe für die Gleichmässigkeit der Waare gelten soll."

W. Michaelis[1]) empfiehlt folgendes Verfahren zur Prüfung von Portlandcement, da seiner Ansicht nach die Prüfung auf Zugfestigkeit genügt und zwar nur an dem wirksamen Theile des Cementes, also an dem Theile, welcher durch ein Sieb mit 5000 Maschen auf 1 Quadratcentim. geht, mit welcher Feinheitsgrenze man sich vorläufig begnügen kann. Alles, was vom Cemente auf einem Siebe mit 5000 Maschen zurückbleibt, ist seiner Ansicht nach völlig werthloser Ballast, bestem Sande nur gleichwerthig, wird unnütz producirt, unnütz transportirt, und unnütz verarbeitet. Durch eine Siebprobe wird ermittelt, wieviel Procente durch dies Sieb gehen und darnach wird so viel Cement abgewogen, als zur Erzeugung der erforderlichen Anzahl Probekörper nöthig ist, wenn beispielsweise 150 Grm. feiner Cement auf eine Zugprobe gerechnet werden. Durch Wiegen des Siebrückstandes überzeugt man sich, dass bis auf höchstens 2 Proc. der gefundene Procentsatz des Feinen auch wirklich abgesiebt worden ist, dass man also rein abgesiebt hatte. Es werden auf 100 Th. dieses feinen Cementmehles 24 bis 25 Th. Wasser genommen und daraus jedesmal innerhalb 5 Minuten je 2 Probekörper genau so in die Festigkeitsformen eingeschlagen, wie es mit dem Mörtel aus 1 Cement und 3 Sand geschieht. Es werden 12 oder 24 Probekörper angefertigt, je nachdem man 2 oder 4 Reihen Zugproben benützen will, welche den ersten Tag in einem bedeckten, mit Wasserdampf gesättigten Raume bei etwa 15° aufbewahrt werden. 6 oder 12 Probekörper werden nach 24 Stunden unter Wasser von annähernd dieser Temperatur versenkt und 6 oder 12 werden in ein Kochgefäss gethan, ins Sieden gebracht und ununterbrochen im Sieden erhalten. Nach

1) Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1884 S. 94.

23 Stunden nimmt man alsdann 6 Proben aus dem Kochbade und legt dieselben 1 Stunde in Wasser von 15°. Nach dieser Frist, also nach 2 Tagen Alter, prüft man 6 aus dem gewöhnlichen Wasserbade und 6 gekochte: in diesem Falle hat man an den einen Tag in gewöhnlich temperirtem Wasser erhärteten Proben die Anfangsfestigkeit oder Anfangsenergie des Cementes und an den einen Tag gekochten sehr nahe die Festigkeit 7 Tage alter Proben gewöhnlicher Erhärtung. Prüft man 6 weitere Proben nach 7 Tagen Erhärtung einerseits im Wasser von 15°, andererseits im kochenden Wasser, so hat man dann an den 6 mal 24 Stunden gekochten Proben ganz nahe die Endfestigkeit des Cementes und damit die Qualität wirklich ermittelt. Zur Qualitätsbestimmung nimmt man entweder das Mittel aus allen 4 Festigkeitsbestimmungen oder nur aus den Resultaten, welche die 2 Tage alten Proben in gewöhnlich temperirtem Wasser und die 6 Tage lang gekochten ergeben haben. Der Werth des Cementes als Mörtelbildner ergibt sich nach Michaelis einfach aus dem Produkt, aus Qualität und Mahlung. Nur tadellose Cemente, aber auch alle diese, sollen diese Kochprobe aushalten. Kein physikalisch unvollkommen gemischter, z. B. kein englischer nach Gorchanis Waschprocess und mit reiner Kreide in der bisher gebräuchlichen Methode erzeugter Cement verträgt diese Probe, sondern geht schon nach wenigen Stunden völlig zu Grunde. Jeder Cement andererseits, der diese Probe besteht, soll absolut zuverlässig sein und niemals zu irgend welchen Nachtheilen bei seiner Verwendung Anlass geben.

Aus dem Berichte über die Verhandlungen der Generalversammlung des Vereins deutscher Cementfabrikanten im Februar 1884 sind folgende Mittheilungen entnommen. Wie die vorjährige Generalversammlung ist auch die diesjährige zu einem beträchtlichen Theile Verhandlungen über die Frage der Zumischung minderwerthiger Stoffe zum Portlandcemente gewidmet gewesen (vgl. J. 1882. 657; 1883. 630). — Dr. E. Böhme theilte mit, dass er bei seinen umfassenden Versuchen über den Einfluss von Zumischungen bei gemischtem Cemente niemals eine Erhöhung der Zugfestigkeit gegenüber der des unvermischten Cementes gefunden habe, ferner, dass bei Untersuchung auf Druckfestigkeit der gemischte Cement einen geringeren Werth des Quotienten (Druckfestigkeit: Zugfestigkeit) liefere als der unvermischte Cement.

Diese allgemeinen Angaben fanden umfassende Bestätigung in den Ergebnissen von eigenen Versuchen R. Dyckerhoff's. Dieselben sind in den umstehenden Tabellen (S. 706) zusammengestellt und veranschaulichen klar die Wirkung, welche verschiedene fein gepulverte Zusätze zum Portlandcemente auf die Festigkeit desselben sowohl bei kurzer, als längerer Erhärtungsdauer ausüben.

Diese Zahlen, welche ausschliesslich die Zugfestigkeit berücksichtigen, beweisen, dass der Schlackenmehlzusatz in seiner Wirkung auf die Zugfestigkeit nicht mehr leistet als Sand, sondern hinter Sand, wenn dieser mit einiger Sorgfalt ausgewählt wird, noch zurück-

Cement A (9 Stunden Bindezeit)	Zugfestigkeit k/qc 4 Wochen	26 Wochen	52 Wochen
100 Th. Cement + 300 Th. Sand	21,2	27,6	31,1
80 „ „ + 20 „ Schlackenmehl + 300 Th. Sand	18,5	24,5	26,7
80 „ „ + 20 „ Trass + 300 „ „	19,0	22,7	30,2
80 „ „ + 20 „ Kalkstein + 300 „ „	16,7	22,6	25,2
80 „ „ + 20 „ Kalkhydrat + 300 „ „	15,5	23,0	24,6

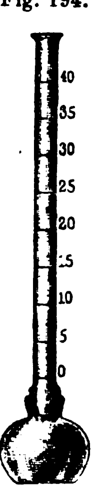
Cement B (7 Stunden Bindezeit)	Geprüft nach Wochen	Zugfestigkeit k/qc: Ohne Zusatz	mit Zusatz von Schlack.-mehl	Fein-sand	Kalk-stein	Kalk-hydrat
Rein und mit 10 Proc. Zusatz	4	20,8	18,4	18,2	18,2	19,0
	13	24,5	22,8	21,1	22,0	21,8
	26	27,1	24,5	26,6	26,4	26,5
20 Proc. Zusatz	4	—	15,4	15,7	16,1	15,1
	13	—	19,3	19,7	19,8	19,3
	26	—	22,8	24,7	24,7	23,7
33 Proc. Zusatz	4	—	13,5	13,9	13,6	10,2
	13	—	16,2	17,7	17,5	14,5
	26	—	20,4	21,8	21,6	18,7
Cement C (14 Stunden Bindezeit)						
Rein und mit 10 Proc. Zusatz	4	20,9	20,2	18,5	20,0	19,4
	13	24,5	22,9	24,1	24,2	22,6
	26	27,5	26,4	26,6	26,1	24,6
20 Proc. Zusatz	4	—	16,4	16,0	16,9	17,1
	13	—	20,6	23,2	20,0	20,7
	26	—	22,4	23,6	22,7	22,1
33 Proc. Zusatz	4	—	14,4	14,6	14,8	11,9
	13	—	19,2	19,9	18,0	16,1
	26	—	19,5	21,5	19,0	18,1

Cementsorte	Normenprobe Kilogrm.	Cement-Kalkmörtel aus 1 Th. Cement = 6 Th. Sand und 0,5 Th. Kalkhydrat: Zugfestigkeit nach 28 Tagen k/qc	Druckfestigkeit nach 28 Tagen k/qc	Art der Beimischung	Spec. Gewicht
A Reiner Cement . .	22,5	12,5	280,0	Keine	3,170
B „ „ . .	21,8	11,8	245,0	„	3,129
C „ „ . .	15,7	9,0	195,8	„	3,168
D „ „ . .	18,1	11,1	212,0	„	3,119
D_1 Vermischter Cement	13,3	6,3	124,0	Kalk	3,027
E „ „	15,6	5,7	125,0	Kalksilic.	3,072
E_1 „ „	13,6	4,6	122,0	desgl.	3,067
F „ „	12,4	4,9	104,0	Kalk	3,090

steht. Die Proben auf **Druckfestigkeit** wurden mit **kreisförmigen Platten** von 22,5 Millim. Dicke und 40 Quadratcentim. Oberfläche durchgeführt; beiläufig ist auf die scharfe Grenze hinzuweisen, welche zwischen reinem und gemischtem Cemente durch den Unterschied der specifischen Gewichte gezogen ist.

R. **Fresenius**[1]) wurden seitens des Vereinsvorstandes 12 Proben unvermischten Cementes, welche aus deutschen, englischen und französischen Fabriken bezogen waren, nebst 3 Sorten hydraulischer Kalk, 3 Sorten an der Luft zu Pulver zerfallenes Schlackenmehl und 3 Sorten gemahlene Schlacke überwiesen. Derselbe ermittelte das Eigengewicht der Proben mit dem von **Schumann** verbesserten (sonst bekannten) Apparate (Fig. 194). Dieser besteht aus einem etwa 100 bis 150 Kubikcentim. fassenden Gefässe und einem mit Hülfe eines Glasschliffes eingesetzten Rohre, welches 40 Kubikcentim. fasst und in 0,1 Kubikcentim. eingetheilt ist. Der Apparat wird beim Gebrauch bis zum Nullstrich der Theilung mit Terpentinöl gefüllt, dann bringt man den gewogenen Cement mit Hülfe eines weiten Trichters durch das eingetheilte Rohr nach und nach in den Apparat, wartet bis derselbe sich so weit abgesetzt hat, dass man den Flüssigkeitsstand ablesen kann und erfährt in der verdrängten Anzahl von Kubikcentimetern das Volumen des Cementes. Man hat dann nur mit dieser Zahl in das Gewicht zu dividiren, um das specifische Gewicht zu erhalten. — Der **Glühverlust** wurde durch Glühen von etwa 2 Grm. in einem Platintiegel über einer einfachen **Bunsen**'schen Lampe mit Schornstein bis zu constantem Gewicht bestimmt. — Das Verhalten zu **Wasser** ist insofern ein charakteristisches, als die verschiedenen Materialien bei gleichartiger Behandlung verschiedene Mengen von alkalisch reagirenden Bestandtheilen an das Wasser abgeben (vgl. S. 695). Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 1 Grm. fein gepulverter Substanz (durch das 5000 Maschensieb ohne Rückstand hindurchgehend) mit 100 Kubikcentim. destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 10 Minuten lang geschüttelt wurde. Hierauf wurde durch ein trockenes Filter filtrirt und 50 Kubikcentim. des erhaltenen Filtrates mit Zehntelnormalsalzsäure titrirt. — Das Verhalten zu **verdünnter Säure** wurde in der Weise untersucht, dass 1 Grm. der fein gepulverten Substanz (auf dem 5000 Maschensieb keinen Rückstand lassend) mit einer Mischung von 30 Kubikcentim. Normalsalzsäure und 70 Kubikcentim. Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln behandelt wurde. Von der durch Absitzenlassen oder Filtriren durch ein trockenes Filter klar erhaltenen Lösung wurden 50 Kubikcentim. mit Normalnatronlauge zurücktitrirt und daraus berechnet, wieviel Kubik-

Fig. 194.



1) Vgl. Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 175.

centimeter Normalsalzsäure von 1 Grm. der Substanz neutralisirt worden waren. Die hierbei erhaltenen Zahlen sind für die Schlackenmehle niedriger als für die Portlandcemente, so dass dies Verhalten unter Umständen zur Entdeckung von Schlackenmehlbeimischung dienen kann. — Die Portlandcemente und ebenso die hydraulischen Kalke zeigten beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Titriren der Lösung mit Chamäleon nur eine sehr geringe Reductionswirkung. Es wurde 1 Grm. des fein gepulverten Cementes mit etwa 150 Kubikcentim. einer Mischung von 1 Th. verdünnter Schwefelsäure (1,12 spec. Gew.) und 2 Th. Wasser behandelt und in die Flüssigkeit Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung eingetröpfelt. — Das Verhalten zu gasförmiger Kohlensäure wurde studirt um zu sehen, ob der sogenannte freie Kalk, welcher im Portlandcemente nicht vorkommen soll, dagegen im hydraulischen Kalk vorhanden ist, sich auf diese Weise auffinden lässt und dadurch eine Erkennung des Zusatzes von hydraulischem Kalk möglich macht. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass etwa 3 Grm. des

Bezeichnung	Spec. Gewicht	Glühverlust Proc.	Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 Grm. entsprechend Kubikcentim. $^1/_{10}$ Normalsäure	1 Grm. verbraucht Kubikcm. Normalsäure	1 Grm. reducirt Milligrm. übermangansaures Kali	3 Grm. absorbiren Milligrm. Kohlensäure
Portlandcemente						
A	3,155	1,58	6,25	20,71	0,79	1,4
B	3,125	2,59	4,62	21,50	2,38	1,6
C	3,155	2,11	4,50	20,28	0,93	1,8
D	3,144	1,98	5,10	21,67	1,12	1,0
E	3,144	1,25	6,12	19,60	0,98	1,6
F	3,134	2,04	4,95	20,72	1,21	1,1
G	3,144	0,71	4,30	20,20	0,89	0,0
H	3,125	1,11	4,29	20,30	1,07	0,7
I	3,134	1,00	4,00	19,40	2,01	0,0
K	3,144	0,34	4,21	20,70	0,98	0,0
L	3,154	1,49	4,60	18,80	2,80	0,3
M	3,125	1,25	5,50	20,70	2,33	0,0
Hydraulische Kalke						
A	2,441	18,26	20,23	21,35	1,40	27,8
B	2,551	17,82	22,73	26,80	0,93	47,7
C	2,520	19,60	19,72	19,96	0,98	31,3
Schlackenmehle						
A	3,012	0,76	0,91	14,19	74,67	3,6
B	3,003	1,92	0,70	13,67	60,67	3,5
C	2,967	1,11	1,00	9,70	44,34	2,9
Gemahlene Schlacken						
I	3,003	0,32	0,31	3,60	64,40	2,4
II	2,873	0,43	0,11	8,20	73,27	2,2

fein gepulverten (auf dem 5000 Maschensieb keinen Rückstand lassenden) Körpers in einem gewogenen Glasrohre bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Stunden lang der Wirkung eines erst durch Schwefelsäure getrockneten Kohlensäurestromes ausgesetzt wurden. Die durch abermaliges Wägen ermittelte Gewichtszunahme ergab die Menge von absorbirter Kohlensäure. Damit hierbei das durch die Kohlensäure aus Kalkhydrat etwa ausgetriebene Wasser nicht entweichen konnte, war in dem Glasrohre an einem Ende zwischen zwei Asbestpfropfen eine kleine Chlorcalciumschicht angebracht, die mit gewogen wurde und so das sonst entweichende Wasser zurückhielt.

Unverfälschter Cement soll daher zeigen: a) Ein spec. Gew. von mindestens 3,125, jedenfalls nicht geringer als 3,1. b) Einen Glühverlust zwischen 0,34 und 2,59 Proc., jedenfalls nicht erheblich höher. c) Eine Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 Grm. Cement entsprechend 4 bis 6,25 Kubikcentim. Zehntelnormalsäure. d) Einen Verbrauch von Normalsäure bei der direkten Behandlung von 1 Grm. Cementpulver zwischen 18,80 und 21,67 Kubikcentim., jedenfalls nicht wesentlich weniger. e) Einen Verbrauch an Chamäleonlösung durch 1 Grm. Cement zwischen 0,79 und 2,80 Milligrm. übermangansaures Kali, jedenfalls nicht erheblich mehr. f) Eine Kohlensäureaufnahme durch 3 Grm. Cement von 0 bis 1,8 Milligrm. — Einige Versuche mit Mischungen ergaben folgende Resultate:

Bezeichnung und Zusammensetzung der Mischung	Specifisches Gewicht	Glühverlust Proc.	Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 Grm. entsprechend Kubikcentim. $^1/_{10}$ Normalsäure	1 Grm. verbraucht Kubikcentimeter Normalsäure	1 Grm. reducirt Milligrm. übermangansaures Kali	3 Grm. absorbiren Milligramm Kohlensäure
1. 1 Th. hydr. Kalk B 9 „ Portlandcem. K	3,067	1,90	6,50	20,50	Nicht be-	4,6
2. 1 Th. hydr. Kalk A 9 „ Portlandcem. E	3,053	2,52	8,20	20,04	stimmt	3,6
3. 1 Th. Schlackenmehl B 9 „ Portlandcem. C	3,114	2,04	3,8	19,53	6,11	1,6
4. 1 Th. gem. Schlacke II 9 „ Portlandcem. D	3,115	1,59	4,0	20,60	8,31	0,7
X	3,021	3,72	6,14	19,00	2,10	8,7
Y	3,048	0,55	4,55	17,20	36,40	1,2

Nr. 1 zeigt ein zu niedriges spec. Gew., einen nicht anormalen Glühverlust, eine Alkalinität der Wasserlösung, welche die obere Grenze bereits überschreitet und eine zu hohe Kohlensäureaufnahme. Nr. 2 zeigt zu niedriges spec. Gew., noch nicht die Grenze überschreitenden, hohen Glühverlust, zu hohe Alkalinität der Wasserlösung und zu hohe Kohlensäureaufnahme. In

beiden Fällen würden also genügende Beweise für eine Zumischung von hydraulischem Kalk vorliegen. Nr. 3 und 4 lassen an dem hohen Chamäleonverbrauch eine Zumischung von Schlackenmehl sicher erkennen; die Alkalinität der Wasserlösung liegt bei 3 noch unter der niedrigsten Grenze, während dieselbe bei 4 eben noch erreicht ist. Das spec. Gewicht liegt bei beiden noch unter dem niedrigsten bei reinen Portlandcementen gefundenen Werthe 3,125, wenn es auch höher als 3,1 ist. Der Säureverbrauch bietet keinen Anhaltspunkt zur Erkennung der Verfälschung. X gibt sich durch das niedrige spec. Gew., den hohen Glühverlust, die an der oberen Grenze liegende Alkalinität der Wasserlösung und die hohe Kohlensäureaufnahme unzweifelhaft als eine hydraulischen Kalk oder ein ähnliches Material enthaltende Mischung zu erkennen und Y ist durch sein niedriges spec. Gew., den geringen Säureverbrauch und den sehr hohen Verbrauch an Chamäleonlösung vollkommen als eine schlackenmehlhaltige Mischung charakterisirt. Damit im Einklang ist der Glühverlust gering und nähert sich auch die Alkalinität der Wasserlösung der unteren Grenze.

Natürlich wird sich auch durch Zumischung anderer Substanzen als Schlackenmehl oder hydraulischer Kalk das Verhalten der Portlandcemente fast immer so ändern, dass sie bei den Prüfungen ein anormales Verhalten zeigen; so wird z. B. zugemahlener, ungebrannter Kalkstein den Glühverlust erhöhen, zugemischter Thonschiefer den Säureverbrauch vermindern u. s. w., so dass sich unter allen Umständen der Satz wird aufrecht erhalten lassen, dass ein Cement nur dann rein ist, wenn er, in obiger Weise geprüft, lauter in die angegebenen Grenzen fallende Werthe ergibt, und es wird sich demnach das Verfahren, welches ja noch mancher Erweiterung fähig ist, zur Entdeckung der meisten wenn nicht aller Verfälschungsmittel anwenden lassen [1]).

R. Weber untersucht mit Hilfe eines 50 bis 60fach vergrössernden Mikroskopes, nachdem die Probe mit Essigsäure versetzt und ausgewaschen ist. Die Theilchen des Cementes erscheinen unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch, diejenigen von Schlackenmehl amorph. Die Methode versagt bei den feinen, durch das Sieb von 5000 Maschen gehenden Theilchen.

Heintzel will in der Manganschmelze ein zuverlässiges Mittel zur Erkennung von Schlackenmehlzumischungen gefunden haben, welches sich darauf stützt, dass der Portlandcement nur minimale Antheile von Mangan enthält, während Schlackenmehl reich an Mangan ist (vgl. J. 1883. 629).

Allgemein wurde anerkannt, dass durch die Zumischung fremder Stoffe weder für den Anfang, noch für die Folge irgend eine Verbesserung der Güte von Portlandcement erreicht wird. Ein Zusatz von Schlackenmehl ist durch einen gleichen Zusatz von Sand, was die sowohl sofort, als auch für die Dauer zu erlangende Festigkeit betrifft, vertretbar. Es kann daher auch die Zumischung von Schlackenmehl (bezieh. von hydraulischem Kalk und sonstigen geringwerthigen Zuschlägen) nach wie vor nur als ein auf die Leichtgläubigkeit und Unkenntniss des Publikums berechnetes, im Grunde bloss auf ungebührlichen Geldgewinn abzielendes

1) Vgl. Zeitschrift f. analyt. Chemie 1885 S. 66.

Verfahren erklärt werden, bezieh. als eine strafrechtlich zu verfolgende Täuschung, wenn die Zumischung nicht verlautbart wird. Noch immer ist in dem Mischverfahren die Gefahr einer schweren Schädigung der reellen Geschäfte zu erblicken und der Verein muss es sich daher zur Aufgabe machen, mit Hilfe der jetzt in den Prüfungsmethoden gewonnenen Möglichkeit zur genaueren Bestimmung der Zumischungen auf allen gesetzlich offen stehenden Wegen gegen solche vorzugehen, welche das Mischverfahren üben, ohne dasselbe zu verlautbaren.

Tetmajer[1]) untersuchte die Wirkung der Zumischmittel auf Portlandcement und zwar von reiner Hochofenschlacke, einer Schlackencomposition und zweier an verbindungsfähiger Kieselsäure besonders reichen Zumischmittel; letztere sind nicht analysirt (zu ihrer Beurtheilung fehlt also jeder Anhalt. F.). Die verwendeten Cemente hatten folgende Zusammensetzung:

Cemente von	Vigier	Vorwohle	Dyckerhoff		Schifferdecker
	langsam	Mittelbinder	langsam	Mittelbinder	langsam
SiO_2	21,68	21,20	19,83	20,79	19,62
Al_2O_3	6,19	6,70	7,50	8,20	7,97
Fe_2O_3	2,70	3,35	3,96	3,20	4,25
CaO	61,11	60,54	62,75	61,60	60,25
$CaCO_3$	2,09	2,31	1,52	1,70	2,75
$CaSO_4$	3,01	3,18	2,14	2,31	2,39
MgO	1,51	1,83	1,89	2,27	1,31
H_2O und Bitumen	2,55	1,48	0,98	0,82	2,43
	100,84	100,59	100,57	100,89	100,97

Bezeichnung der Cementgattung:	Handelswaare	Staubfein	Handelswaare	Handelswaare	Cement F	Handelswaare	Staubfein
Spec. Gewicht .	3,03 (?)	3,03	3,13	3,13	3,08	3,05	3,01
Litergewicht, eingerüttelt . .	2,09	1,66	1,93	1,96	1,96	1,89	1,69
Erhärtungsbeginn	270	24	50	10	120	110	60 Min.
Lufttemperatur			13,5 bis 14,5°				
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Rückstand am 900	2,4	0,0	1,1	2,0	5,5	4,6	0,0
am 5000 Sieb .	32,3	1,8	12,6	18,5	19,9	20,4	0,4

Aus den mitgetheilten Festigkeitsversuchen glaubt Tetmajer die Möglichkeit der Verbesserung normal zusammengesetzter Portlandcemente schliessen zu müssen. — Wohl mit Recht bemerkt dazu der Vorstand des Vereins deutscher Cementfabrikanten: Daran muss aber im Interesse des reellen Geschäftes unter allen Umständen festgehalten werden, dass Zusätze zum Cement als Beginn der Mörtelbereitung zu betrachten sind, und dass dieselben nicht vom Fabrikanten gegeben werden dürfen, sondern dem jeweiligen Zweck entsprechend (wie dies ja bei der Fabrikation von Kunststeinen, der

1) Schweizer Bauzeit. 1884; Wochenbl. f. Architekten u. Ingenieure 1884 S. 313; Thonindustriezeit. 1884 S. 241.

Cement-Kalkmörtel-Bereitung u. dgl. geschieht) bei der Verwendung des Cementes von dem Konsumenten zu machen sind.

Nach L. Erdmenger in Misburg bei Hannover (D. R. P. Nr. 26 130) hat bei geringer Hitze gebrannte Magnesia die Eigenschaft, den Portlandcement mit höheren Sandzusätzen noch bindefähig zu erhalten, wenn sie ihm in gewissen Procentzusätzen zugemengt wird. Ferner lässt sich mit dem so erhaltenen Cemente leichter direkt unter Wasser betoniren, da kein so leichtes Auseinanderlaufen des Mörtels dabei stattfindet, als ohne die Magnesiabeigabe der Fall ist. Auch widersteht ein an Magnesia reicher Cement besser der Einwirkung von stark Salz haltigem Seewasser, indem die Magnesia schwer löslich und sehr widerstandsfähig ist gegen die zersetzenden Einflüsse der im Seewasser aufgelösten Salze. Aus diesem Cemente hergestellte Gusssachen zeigen bei hoher Festigkeit an der freien Luft nicht mit der Zeit die missliche Haarrissebildung des gewöhnlichen Portlandcementes. — Ein guter Portlandcement hatte z. B. mit 6 Th. Sand nach 1 Monate 6 Kilogrm. Zugfestigkeit auf 1 Quadratcentim., nach 2 Monaten 8 Kilogrm. Derselbe Cement, mit 5 Proc. Magnesia vermischt, ergab mit 6 Th. Sand eine Zugfestigkeit von 9,5 Kilogrm. nach 1 und 13,5 Kilogrm. nach 2 Monaten. Bei einer Zumischung von 10 Th. Sand zeigte der unversetzte Cement nach 1 Monate 3,6, nach 2 Monaten 5 Kilogrm. Zugfestigkeit, während der mit 5 Proc. Magnesia vermischte Cement 7 bezieh. 9,5 Kilogrm. Zugfestigkeit hat. Mit 20 Th. Sand vermischt, hatte der unversetzte Cement nach 2,5 Monaten 3 Kilogrm., bei 5 Proc. Magnesiazusatz hingegen 6,5 Kilogrm. und bei 10 Proc. Magnesiazusatz 9 Kilogrm. Zugfestigkeit. Es liegt also der Schwerpunkt in den hohen Sandzusätzen und sind bei Anwendung von Magnesia Sandmengen möglich, welche für Cementverarbeitungen ungewöhnlich sind.

Zur Herstellung von Cementfässern werden nach I. Borsari in Zollikon bei Zürich (D. R. P. Nr. 27 740) die mit Cement zu bedeckenden Seiten der Glas- oder Porzellanplatten auf mechanischem oder chemischem Wege gerauht. Auf die gerauhte Fläche wird dünner Cementbrei oder ein ähnliches Bindemittel gespritzt. Der Bewurf dient als Bindeglied zwischen Cementwandung und Ausfütterungsplatte.

Nach O. F. Jonath in Hanau (D. R. P. Nr. 27 579 und 28 338) wird die aus verschieden gefärbten Cementmassen gestampfte Tafel unter Wasser erhärtet und abgeschliffen. Die hierbei zum Vorscheine kommenden Poren werden mit Cementbrei vollgerieben, worauf die Tafel weiter erhärtet und dann abgeschliffen wird. Die Tafel wird mit Wasserglas getränkt und wieder abgeschliffen, dann wird die Oberfläche fein geschliffen, indem man sie mit feinem Schmirgel mittels eines leinenen Ballens, welcher abwechselnd mit Wasserglas und Alaunwasser angefeuchtet wird, bearbeitet. Schliesslich polirt man mit Schwefelpulver und Zinnasche, wobei man sich eines mit Alaunwasser getränkten Ballens bedient. — Zur Herstellung marmorirter Gegenstände werden Platten aus verschieden gefärbtem Cementteig auf einander ge-

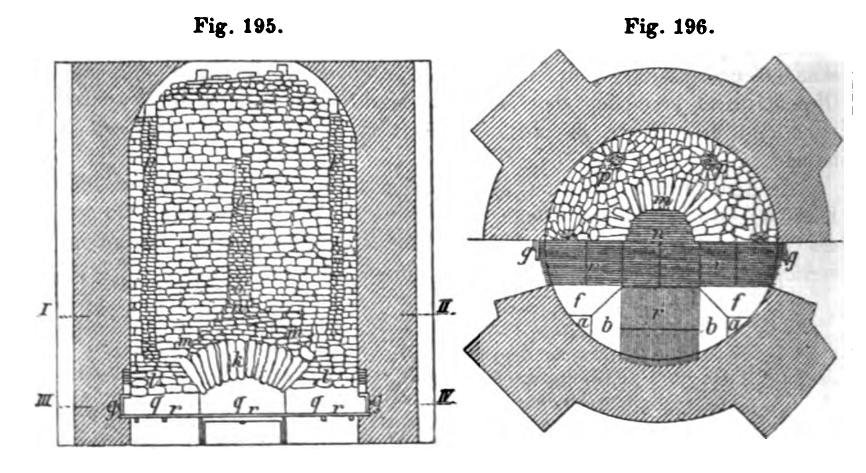
legt und zu einem zusammenhängenden Klumpen geklopft. Der Klumpen wird quer zu den verschieden gefärbten Lagen in Scheiben geschnitten. Diese Scheiben werden in der Form geordnet und darin gestampft. Nach dem Erhärten werden die Platten durch Schleifen, Spachteln und Tränken mit Wasserglas weiter bearbeitet und dann wie oben polirt.

Um Cement für stereochromatische Bemalung tauglich zu machen, wird nach G. v. Koch und R. Adamy in Darmstadt (D. R. P. Nr. 29 670) bei Gussstücken die Form mit einer Mischung von 30 bis 50 Proc. reinem Cement und entsprechend 70 bis 50 Proc. fein gemahlenem Bimssteinsand ausgestrichen, alsdann wird in gewöhnlicher Weise eine Mischung von $^1/_3$ Cement und $^2/_3$ grobem Sand nachgefüllt und festgestampft. Nach der Herausnahme aus der Form werden die Stücke am besten einige Tage feucht gehalten. Beim Verputzen von Fugen wird dieselbe Mischung aus Cement und Bimsstein angewendet und vor zu raschem Trocknen entsprechend geschützt. Vor der Bemalung wird die Oberfläche des Cementes mit verdünnter Salzsäure, Phosphorsäure oder Fluorwasserstoffsäure abgewaschen und nach dem Trocknen mit Wasserglaslösung getränkt. Die Bemalung geschieht mittels Pinsels, die Fixirung durch Anspritzen einer 2procentigen Wasserglaslösung.

D. *Kalk, Mörtel, Gyps und künstliche Steine.*

E. A. Schott[1]) in Kreiensen (*D. R. P. Nr. 24 654) empfiehlt zum Brennen von Kalk o. dergl. den Fig. 195 und 196 dargestellten Schachtofen, in welchem in das Innere vorspringend 4 dreiseitige Prismen *a* eingemauert werden, die etwa 50 Centim. hoch über die Rostfläche *r* geführt und mit den je zwei parallel gegenüber stehenden Widerlagern versehen sind. Es werden nun zwischen den Widerlagern *b* von lagerhaften Kalksteinen die Bögen *k* aufgestellt, ebenso im rechten

Fig. 195. Fig. 196.



Winkel dagegen zwischen den rechtwinkelig zu den ersteren stehenden Widerlagern *f* die Bögen *l*. Ueber diesen 4 Bögen werden zur Verengung des offenen Mittelraumes *n* längere Kalksteine *m* treppenartig überdeckt, so dass dieser Mittelraum in einiger Höhe, etwa bei *o*, bis auf etwa 20 Centim. verengt ist. Dieses offene Mittelrohr *o* muss oben von Kalksteinen überdeckt werden, weil ohne diesen Abschluss die Feuergase durch Winddruck leicht nach unten durch die Feuerthüren ausströmen. Ringsherum unweit des Aussenrandes werden gleichmässig

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 81.

vertheilt sechs oder mehr offene Züge *p* angelegt, welche von dem Feuerraume *q* an bis oben offen sind und oben einen Röhrenaufsatz haben. Ueber den Bögen *k* und *l* wird zwischen den Kalksteinen bis oben hin Brennmaterial gleichmässig vertheilt. Das Brennen beginnt, indem das auf den Feuerrosten *r* an allen Stellen gleichmässig vertheilte Brennmaterial angezündet und das Feuer von den 3 Ofenthüren *g* aus im Gange erhalten wird, wobei nicht hoch aufgeworfen werden darf. Die im Feuerraume *q* erzeugten Feuergase werden von der überstehenden Kuppel *l k l* zusammengehalten und bei *n* eingeschnürt, von wo sie in dem engen Heizschachte *o* aufsteigen und sich nach allen Seiten vertheilen. — Wird beabsichtigt, in diesem Ofen Cement, Ziegelwaare, Röhren oder Topfgeschirr zu brennen, so werden nur die untersten Bögen *k* und *l* von Kalksteinen aufgeführt und deren Oberfläche mit kleinen Kalksteinen eben ausgeglichen, auf welche sodann die andere zu brennende Waare weitschichtig gesetzt aufgestellt wird. Im Nothfalle, wenn es an geeigneten Kalksteinen fehlt, können die Bögen *l k l* von Chamottesteinen aufgeführt werden, welche sodann für alle nachfolgenden Brände stehen bleiben. Die Einsatzthüren sollen, um die grosse Schwächung des Ofens an einer Stelle zu vermeiden, auf den ganzen Umfang vertheilt werden.

L. Th. Leseigneur in Rouen (*D. R. P. Nr. 27 055) will durch seine Ofenconstruction einen bequemen Zugang zu jedem Theile des Ofens dadurch erreichen, dass sich zwei Einfüllöffnungen in der Vorderwand und eine dritte gerade zwischen den beiden in der Hinterwand befindet.

In dem für die Ableitung der Kohlensäure bestimmten Rohre des Kalkofens der Duxer Zuckerfabrik bildete sich bei heisserem Gange des Ofens ein Sublimat, welches das Ableitungsrohr mehr oder weniger verstopfte. Dasselbe hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Calcium . . .	34,97 Proc.
Calciumoxyd	18,61
Schwefelsaures Calcium . . .	17,08
Schwefligsaures Calcium . .	1,65
Kieselsaures Calcium . . .	6,10
Kohlensaures Kalium . . .	1,12
Kohlensaures Natrium . . .	16,78
Kohlensaures Lithium . . .	0,69
Chlorcalcium	0,49
Thonerde und Eisenoxyd . .	2,54
Mangan, Magnesia u. dgl. .	Spur

Nach W. Gintl [1]) erklärt sich diese Bildung dadurch, dass die betreffenden Metalle ursprünglich wenigstens zum grössten Theile in der Form von Chloriden sublimirt sind, welche durch Wechselwirkung der verwendeten Duxer Braunkohle und des Kalksteines entstanden, dann aber durch die heissen Gase in obiger Weise umgewandelt wurden.

1) Berichte der österr. chem. Gesellschaft 1884 S. 6.

Auf der Generalversammlung des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln u. s. w. am 22. Febr. machte Delbrück die Mittheilung, dass er eine Sorte Kalk, welche aus etwa 12 Proc. Sand und Thon und etwa 88 Proc. kohlensaurem Kalk bestand und daher zur Cementfabrikation ungeeignet war, im Ringofen und zwar in einer der Abtheilungen zwischen Ziegel zu Kalk gebrannt habe. Anfänglich befürchtete man, dass der Kalk zu wenig Hitze bekommen würde. Es stellte sich aber das Gegentheil heraus, man hatte den Kalk viel zu stark gebrannt. Darauf wurde die Temperatur ermässigt und zwar allmählich bis an die äusserste Grenze des Möglichen. Aus diesem Versuche schliesst er, dass der Kalk weit weniger Wärme braucht, als man bisher anzunehmen geneigt war. Es handelt sich beim Kalkbrennen eben lediglich um nichts, als um die Ausscheidung der Kohlensäure, und diese erfolge schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, falls die umgebenden Gase nicht viel Kohlensäure enthalten.

F. Steinmann[1]) führt aus, dass die gebräuchlichen Kalköfen gewaltig viel Brennstoff erfordern; er empfiehlt die Kalköfen mit Gasfeuerung zu versehen.

L. Wackernie[2]) construirte einen Kalklöschapparat.

M. Niedermayer[3]) macht allgemeine Bemerkungen über Mörtel und Beton.

O. Mothes[4]) gibt folgende Uebersicht über Zusammensetzung von frischem und altem Kalkmörtel:

Bestandtheile	frisch	Alter des Mörtels in Jahren								
		1	30	100	200	300	600	1330	1800	20
Kohlensaurer Kalk	1,5—3,2	9—10	13	13,4	8—13	14	13,6	10,0	6—7	5
Kalkhydrat . . .	11,3—8,6	4—5,5	2	1,4	0,4—1,0	0,7	0,4	—	—	—
Kalk an Kieselsäure gebunden . . .	—	—	0,15	0,3	0,6—1,2	2,0	2,7	9,0	14—16	20
Lösliche Kieselsäure	—	—	0,35	0,5	1—2	3,5	3,3	2,5	1—1,5	—
Eisenoxyd und lösl. Thonerde . . .	0,6—1,2	0,90—1,2	1,10	0,6	0,4—0,6	0,5	0,7	2,0	2	4
Thon	0,1—0,8	0,95—1,0	0,55	0,7	0,1—0,6	0,7	0,3			
Sand, Gyps, Magnesia u. dgl. . . .	85,5—86,2	82—84	82,83	81,8	81,4—88	78,5	79	75,5	75	70

Es bildet sich also Carbonat, dann Silicat.

Zur Prüfung von Kalkmörtel wird nach H. Frühling[5]) ein oben und unten offener, genau 100 Kubikcentim. fassender Hohlwürfel aus Blech nach Aufsetzen auf eine glatte Unterlage vollständig

1) Thonindustriezeit. 1884 S. 513.
2) Revue industr. 1884 S. 248.
3) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1884 S. 27.
4) Wochenbl. f. Architekt. und Ingen. 1884; Töpfer- und Ziegler-Zeit. 1884 S. 206.
5) Deutsche Bauzeit. 1884 S. *409.

mit dem zu untersuchenden Mörtel gefüllt, und der über den äusseren Rand tretende Ueberschuss durch Abstreichen entfernt. Hierauf wird der Inhalt des Würfels durch einen Blechtrichter in eine verschliessbare Flasche gefüllt, und der an Würfel und Trichter haftende geringe Rückstand mit 100 Kubikcentim. Salmiaklösung in die Flasche nachgespült. Sodann wird nach Abnehmen des Trichters die Flasche mit einem eingeschliffenen Stöpsel geschlossen und einige Zeit kräftig geschüttelt, bis Mörtel und Salmiaklösung innig gemischt sind. Jetzt lässt man die Flasche etwa 15 Minuten gut verschlossen ruhig stehen, damit sich der Sand von der den Kalk gelöst enthaltenden Flüssigkeit möglichst vollkommen trenne. Es ist jedoch nicht erforderlich, dass die über dem Sande stehende Lösung ganz klar wird, die etwa in der Flüssigkeit suspendirt bleibenden Flocken üben auf den weiteren Gang des Verfahrens keinen wesentlichen Einfluss aus. Von der über dem Sande stehenden Flüssigkeit misst man sodann 100 Kubikcentim. ab, giesst diese in eine Porzellanschale, welche bereits etwa 400 Kubikcentim. Wasser enthält, färbt die Flüssigkeit mit Rosolsäure und lässt aus einer Bürette Salzsäure (1 Kubikcentim. = 0,05 Grm. CaO) bis zur Neutralisation zufliessen. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Salzsäure gibt dann an, wie viel Kilogramm Kalk in einem Kubikmeter Mörtel enthalten sind.

R. Dittmar[1]) hat die Festigkeit von Kalkmörtel in verschiedenen Sandmischungen bestimmt und, wie folgende Tabelle (S. 718) zeigt, gefunden, dass mit Kalkpulver bezieh. Staubhydrat höhere Festigkeiten erzielt werden, als durch Kalkbrei. Frischer Kalkbrei ist weniger gut als alter. Ein Zusatz von ungelöschtem Kalkpulver erhöht zwar die Festigkeit, dürfte aber doch kaum praktisch sein. Die Festigkeiten nach 1 und 2 Monaten sind in Kilogramm auf 1 Quadratcentim. ausgedrückt.

Unter der Bezeichnung Puzzolancement empfiehlt B. Bosse[2]) ein Gemisch von Kalk mit gemahlener Hochofenschlacke. Die Zugfestigkeit soll eben so gross sein als die des Portlandcementes, die Druckfestigkeit nur fünfmal so gross als die Zugfestigkeit.

Nach J. Bielenberg in Chemnitz (D. R. P. Nr. 24 038) werden kieselsäurehaltige Erd- und Steinarten, wie Thonporphyr, Thonschiefer, Sandstein und Lehm, selbst Schlamm oder Schlick aus Flüssen und Meeren, geglüht, dann der Einwirkung schwefliger Säure ausgesetzt und hierauf fein gemahlen; sie erhalten dadurch in Verbindung mit Kalk hydraulische Eigenschaften, so dass sie in dieser Beziehung dem Trass, der Puzzolane- und Santorine-Erde gleichen sollen.

F. Bömches[3]) untersuchte das Verhalten hydraulischer Bindemittel im Meerwasser. Die im Hafen von Triest ausgeführten Versuche ergaben, dass sich die Probekörper 2 Jahre lang gut

1) Rigaer Industriezeit. 1884.
2) Wochenbl. f. Architekten u. Ingen. 1884 S. 386.
3) Zeitschrift des österr. Ingenieur- u. Architekten-Ver. 1884 S. 95.

	Mischung von Kalk und Sand					
	Maass 1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 3 mit 10 Proc. ungelöscht gemahlenem Kalk und 10 Wasser	1 : 4	1 : 5
	Gewicht 1 : 3	1 : 6	1 : 9		1 : 12	1 : 15
I. Frisch gelöschtes Kalkpulver (Staubhydrat) enthielt 10 Proc. ungebundenes Wasser. Zur Probenbereitung 20 Proc. Wasser verwendet.						
Bindezeit Stunden	9	13	17	12	14	14
Zugfestigkeit nach 1 Monat	2,4	1,6	1,2	1,2	1	0,8
Zugfestigkeit nach 2 Monat.	4,6	3,4	2,5	3,2	1,2	1
Druckfestigkeit nach 1 Mon.	22,4	17,8	8,5	14,3	6,2	4,2
Druckfestigkeit nach 2 Mon.	23,4	18,1	11,9	15,5	6,4	5,3
II. Vier Wochen altes Kalkpulver enthielt noch 8 Proc. Wasser. Zur Bereitung 22 bis 23 Proc. Wasser.						
Bindezeit Stunden	11	16	21	11	17	18
Zugfestigkeit nach 1 Monat	5,2	4	2,4	3,4	0,8	0,8
Zugfestigkeit nach 2 Monat.	5,6	4,8	3,2	3,6	1,2	0,8
Druckfestigkeit nach 1 Mon.	27,1	22,2	16	18,1	4,2	3,2
Druckfestigkeit nach 2 Mon.	30,9	27,4	24,5	19,2	8,5	6,4
III. Frisch gelöschter Kalkbrei enthielt noch 46 Proc. Wasser; hier ist Maass und Gewicht gleich, da ein Maass des verwendeten Sandes ebensoviel wog wie 1 Maass Kalk. Zur Bereitung kein Wasser.						
Bindezeit Stunden	28	21	17	15	15	15
Zugfestigkeit nach 1 Monat	2,2	2,2	2	2,8	2,4	2,4
Zugfestigkeit nach 2 Monat.	3,2	3,2	3	3,2	2,8	2,6
Druckfestigkeit nach 1 Mon.	13,4	12,5	19	19,6	13,5	12,2
Druckfestigkeit nach 2 Mon.	19,7	17,7	19,6	21,3	18	15
IV. Vier Wochen alter Kalkbrei enthielt noch 40 Proc. Wasser. Zur Bereitung 6 Proc. Wasser.						
Bindezeit Stunden	31	26	23	13	16	18
Zugfestigkeit nach 1 Monat	2,4	2,4	2,2	3,8	2,4	2
Zugfestigkeit nach 2 Monat.	2,5	3,2	3	4	2,4	2
Druckfestigkeit nach 1 Mon.	17	20,8	19	21,5	13,6	12,4
Druckfestigkeit nach 2 Mon.	20,2	22,1	23,7	25,1	19	17,1

erhielten, und dass die österreichischen hydraulischen Kalke und Cemente besser hielten als der hydraulische Kalk von Lafarge du Theil, Viviers, Frankreich. Besser hielt sich die Santorinerde [1]).

Brunner [2]) beschreibt die Herstellung eines säurefesten Kamins für chemische Fabriken. — Otto, Heintz u. A. [3]) besprechen die Herstellung von feuerfestem Mauerwerk.

Gyps. Der von Hänschke u. Comp. [4]) in Schlesisch-Haugsdorf bei Lauban (*D. R. P. Nr. 28874) angegebene Gypsbrenn-

1) Vgl. Thonindustriezeit. 1884 S. 331.
2) Dingl. polyt. Journ. 248 S. 497.
3) Thonindustriezeit. 1884 S. 114.
4) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *432.

ofen unterscheidet sich dadurch, dass die zur Aufnahme des zu brennenden Gypses bestimmten Kammern schmale lothrechte Schlitze bilden, welche von beiden Seiten erwärmt werden.

Zum Härten und Färben von Gyps werden nach J. Heinemann in Hannover (D. R. P. Nr. 25 983) die aus rohem Gypsstein gefertigten Gegenstände erhitzt und hierauf zuerst in eine Chlorcalciumlösung, dann in eine Magnesiumsulfatlösung gebracht. Es bildet sich Gyps, welcher sich innerhalb des Steines ablagert, und Chlormagnesium, das durch Einlegen der Gegenstände in Wasser gelöst wird. Nachdem das Erhitzen und das Eintauchen in die Lösungen nochmals ausgeführt sind, werden die Gegenstände abwechselnd mit Leim- und Tanninlösung behandelt und dann getrocknet. Der Chlorcalciumlösung können zur Färbung des Steines Metallsalze hinzugesetzt werden, die durch eine andere Lösung in unlösliche gefärbte Metallsalze umgewandelt werden.

Nach E. Reichardt[1]) enthält natürlicher Gyps bis 3 Proc. Phosphorsäure.

J. Foy[2]) untersuchte eine Anzahl französischer Gypse; dieselben enthalten 70 bis 96 Proc. schwefelsaures, 0,4 bis 14 Proc. kohlensaures Calcium, 0 bis 6,5 Proc. kohlensaures Magnesium, 0 bis 4,2 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, 0,1 bis 19,4 Proc. Unlösliches und 1,8 bis 13,2 Proc. Wasser.

Um ein schwefelsaures Calcium zu erhalten, welches nach dem Anmachen mit Wasser und Erhärten eine bessere Politur annimmt als ein Gemenge von Gyps und Kalk, wollen Gebr. Journet in Paris (Engl. P. 1883 Nr. 2566) trockenes Kalkhydrat mit einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge Schwefelsäure mischen und dann glühen.

Auf Veranlassung des preussischen Ministers der öffentlichen Arbeiten hat man mehrfach sowohl bei Wasserbauten, wie bei Hochbauten probeweise Tripolith (vgl. J. 1881. 554) verwendet; es hat sich aber nach dem Centralblatt der Bauverwaltung[3]) gezeigt, dass dem Tripolith als Baumaterial eine weitere Bedeutung nicht beigemessen werden kann. Tripolith-Guss zur Ausschmückung der Aussenflächen von Gebäuden war nach Jahresfrist von der Witterung zerstört.

Während nach den bis jetzt vorliegenden Analysen der sogenannte Tripolith wesentlich aus Gyps und Kohle besteht, macht A. Gottschaldt[4]) die sonderbare Angabe, Tripolith sei eine Verbindung von Silicium, Calcium-Selenit und Eisenoxyduloxyd, welche Bestandtheile gemahlen, gemischt, gebrannt und sodann schnell abgekühlt und wieder fein gepulvert würden. Gottschaldt fand ferner nach 28tägigem Erhärten der Proben an der Luft folgende Zerreissfestigkeiten:

1) Archiv der Pharm. 222 S. 413.
2) Annal. industr. 1883 S. 492.
3) Centralbl. der Bauverwalt. 1883 S. 312.
4) Civilingenieur 1884 S. 354.

Nr.	Reiner Tripolith	1 Tripolith 1 Normalsand	1 Tripolith 2 Normalsand	1 Tripolith 1 Kalkhydrat	1 Tripolith 1 Kalkhydrat 1 Normalsand
1	19,43	13,01	10,59	2,46	4,50
2	16,71	10,27	9,53	2,38	3,15
3	18,22	11,03	9,65	3,32	3,53
4	12,41	7,89	8,65	2,35	4,38
5	9,65	6,73	7,25	2,25	3,94
Mittel	15,28	9,78	9,13	2,55	3,90

Dagegen gab guter Gyps nach 28 Tagen Erhärtung im Durchschnitte von 8 Versuchen 18,61 Kilogrm.-Quadratcentim. Festigkeit, also mehr wie Tripolith. — Nach 28 Tagen Erhärtung an der Luft und bei Verwendung von Probewürfeln mit 7,07 Centim. Kantenlänge betrug die Druckfestigkeit (es wurde nur je ein Versuch gemacht):

Nr.	Reiner Tripolith	1 Tripolith 1 Normalsand	1 Tripolith 2 Normalsand	1 Tripolith 3 Normalsand	1 Tripolith 4 Normalsand
1	65,26	26,40	35,70	37,97	22,05

Nach Böhm[1]) betrug die Zug- und Druckfestigkeit des sogen. Tripolithes von Schenk:

	Zugfestigkeit	Druckfestigkeit
Nach 7 Tagen	11,86	60,7
28	19,12	69,3
90	23,87	91,1

Nach G. Schumacher in Hamburg (D. R. P. Nr. 27 728) wird zur Herstellung nachgemachter Terracottawaaren aus gefärbter Gypsmasse die aus Gyps, rother Farbe oder Dextrin bestehende Masse nach dem Trocknen und Formen mit geschmolzenem Stearin getränkt und mit einem Ueberzuge aus einer Lösung von gebleichtem Schellack in venetianischem Terpentin versehen. Der Ueberzug wird mittels Tripel mattgeschliffen.

Ch. C. Gilman in Paris (D. R. P. Nr. 25 010) will porösen gebrannten Thon als Wärmeschutzmasse verwenden. Zu diesem Zwecke wird aus Sand freiem, Feldspath haltigem Thone oder Kaolin und Harz reichen Sägespänen durch Brennen eine hochporöse Steinmasse hergestellt, welche sich in gleicher Weise wie Holz bearbeiten, zusammenfügen und an einander oder an andere Gegenstände anhaften lässt und so als Wärmeschutzmasse gegen Einwirkung äusserer Wärme oder zur Verhinderung von Wärmestrahlung, besonders zur Umhüllung von äusseren Bauconstructionstheilen, Röhren, Kesseln und Behältern benutzt werden soll (vgl. J. 1883. 653).

Nach J. Lynch in Washington (D. R. P. Nr. 25 109) wird dagegen in die Form zuerst eine Schicht von gewöhnlichem plastischem Thone eingedrückt, dann auf diese Schicht eine Mischung des gleichen Thones mit Sägespänen gepresst und hierauf der so gebildete Körper herausgenommen, getrocknet und gebrannt. Die dichte Seite kann dann

1) Mittheil. a. d. K. techn. Versuchsanst. zu Berlin 1884 S. 111.

noch glasirt werden. Derartige Ziegel sollen als Entwässerungsziegel zur Herstellung leichter Decken, als Wärmeschutzmasse und ferner da verwendet werden, wo sie schnellen Temperaturwechsel oder hohe Temperaturen auszuhalten haben.

Zur Herstellung von Schleifpulver aus Porzellan oder Steingut werden diese Materialien nach F. Pannertz in Hannöverisch-Münden (D. R. P. Nr. 26 456) zerkleinert und durch Siebe verschiedener Maschengrösse sortirt. Die so erhaltenen Körnungen werden mit einem Klebemittel auf Leinen, Papier, Holz u. s. w. befestigt und so verwendet. Auch finden die Körnungen und der Staub des Porzellanes oder Steingutes für sich oder in Verbindung mit anderen Substanzen zum Schleifen, Poliren und Putzen Verwendung.

Zur Herstellung von Fliesen mit farbiger Deckschicht will J. Hemmerling in Düsseldorf (D. R. P. Nr. 25 243) die zur Färbung benutzten Mineralfarben mit Wasserglaslösung mischen, trocknen und pulvern. Dieses Pulver wird mit Hochofenschlackenmehl gemengt, mit Wasserglaslösung versetzt und mittels Walzen innig durchgeknetet. Der so erhaltene Teig wird nun zur Herstellung der Deckschicht benutzt, indem man ihn zunächst in dünner Schicht in die Form füllt. Der übrige Theil der Form wird dann mit einer Mischung aus Cement und Schlackensand oder Kieselsand gefüllt, worauf der Formeninhalt durch Pressen oder Stampfen verdichtet wird. Nach dem Abbinden werden die aus der Form genommenen Fliesen in Wasserglaslösung getaucht, hierauf längere Zeit in Wasser eingelegt und schliesslich nach dem Trocknen nochmals mit Wasserglaslösung überzogen.

Zur Herstellung feuerfester glasirter Ueberzüge und Platten für Oefen wird nach G. Duryee in New-York und A. C. Clark in Montreal, Nordamerika (D. R. P. Nr. 26 169) die aus Thon, Graphit und Melasse bestehende Masse zwischen die Ofenwände und den davor befestigten Formenplatten eingefüllt und nach Wegnehmen der Formenplatten eine Glasur, bestehend aus Boraxwasser mit Thon oder aus kieselsaurem Natron mit Thon, aufgetragen, dieselbe mit einer Salzschicht überzogen, die Formenplatten wieder vor dem glasirten Ueberzuge befestigt und die Wände nun so lange erhitzt, bis der Ueberzug hart gebrannt ist. Man kann auch die Wände von Glas- und anderen Oefen stückweise mit dem feuerfesten, plastischen Materiale überziehen, wobei jedes Stück für sich auf die vorher angegebene Weise geformt und gebrannt wird. — Zur Ausfütterung der Düsenlöcher von Kupolöfen mit feuerfestem Materiale wird die eingefüllte plastische Masse zweimal glasirt, wobei der erste Schmelz aus Borax und Lehm und der zweite aus kieselsaurem Natron besteht.

W. Walker in New-York (Engl. P. 1882. Nr. 1836) will eine Masse aus 24 Th. Sand, 12 Th. Portlandcement, 1 Th. Schwefel und 1 Th. Potasche zu Steinen formen und auf diese Dampf einwirken lassen, welcher vorher durch Schwefelpulver gestrichen ist.

Feuerfeste Platten sollen nach J. Nagel in Galgocz

(D. R. P. Nr. 26 704) in der Weise hergestellt werden, dass man zerfaserten Asbest mit Zinkoxyd, Gyps u. dergl. mengt und durch Krempelvorrichtungen auf beiden Seiten des Gewebes aufträgt. Das so belegte Gewebe wird zwischen endlose Gurte geführt, welche mit der Lösung von Chlorzink, Chlormagnesium u. dergl. angefeuchtet sind. Die Platten werden dann entweder ausgewässert, oder, um sie wasserdicht zu machen, mit Seifenlösung, Fetten bezieh. noch mit einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde behandelt. Die so hergestellten Platten dienen entweder zum Bekleiden von Holz u. dergl., oder auch selbständig zum Schutze gegen Feuer, Wasser, heisse Dämpfe, Gase, zur Verhinderung von Wärmeausstrahlung, zu Dachdeckung u. dergl.

Zur Herstellung von Schreibtafeln wird nach E. Thieben in Pilsen (D. R. P. Nr. 26 696, vgl. J. 1882. 673) das aus Magnesit und gemahlenem Quarz bezieh. Marmor bestehende Pulver mit Chlormagnesiumlösung oder Salzsäure zu einem Breie angerührt und in zwei gleiche Formen mit beweglicher Bodenplatte gegossen; auf die Bodenplatten sind vorher Hartgummiplatten aufgelegt. Diese Platten werden mit der darauf befindlichen Masse aus den Formen herausgenommen, dann wird ein Pappdeckel auf den einen Theil aufgelegt und der andere Theil darüber gedeckt, worauf beide durch mässigen Druck vereinigt werden.

Als Ueberzugsmasse für Fussböden, Wände u. dergl. verwendet L. Ribbach in Labes (D. R. P. Nr, 26 692) ein Gemisch von Sägespänen oder geschliffenem Holz, Glaspulver oder Chamottemehl, Zinkweiss, Farbe und Leinölfirniss. Die Masse wird unter Druck auf die gereinigte und mit Firniss eingeriebene Fläche aufgetragen und geglättet. Die Fläche kann vorher durch aufgeleimte Stäbchen in Felder getheilt und diese dann mit verschieden gefärbter Masse ausgefüllt werden. Der so hergestellte Fussboden kann, nachdem er gut mit Seife abgebürstet ist, in gewöhnlicher Weise gebohnt werden.

B. Hess in Bayreuth (D. R. P. Nr. 24 321 und 24 541) will Serpentin, Grünstein, Hornblende u. dergl. stark geglüht als Ersatz für Smirgel, auch für Schleifsteine, Tischplatten u. dergl. benutzen.

Nach G. Zische in Deuben (D. R. P. Nr. 24 336) wird zur Herstellung von Feilen, welche als Ersatz für stählerne Holzraspeln verwendet werden sollen, ein Gemisch von Glas- oder Feuersteinpulver und Gyps mit Chlormagnesiumlösung zu einem Brei angerührt. Der Feilenkern wird in die Form eingelegt, dann wird dieselbe mit dem Brei gefüllt, der Formeninhalt stark gepresst und getrocknet. Durch Behandeln mit Salzsäure wird das Korn der Feilen blossgelegt.

Nach J. Mann in Berlin (D. R. P. Nr. 27 963) wird zur Herstellung von Messerputzsteinen Fürstenwalder Formsand mit Schlämmkreide gemischt und mit Wasserglas zu einem Teige geknetet, welcher geformt, unter hohem Drucke gepresst und stark gebrannt wird. Zur Benutzung wird etwas Pulver von dem Steine abgeschabt.

E. S. Shepherd in London (Engl. P. 9. Mai 1883) presst künstliche Steine aus Schiefer und Wasserglas, — J. W. Gallup in Dension (Am. P. 290 766) mischt Sand, Cement, Kienruss, Fischbein u. dgl.

A. Rachner in Breslau (D. R. P. Nr. 24 642) will Stuckornamente aus Gyps, Kreide, Dextrin, Eisenoxyd und Carbolsäure herstellen.

R. Zuber in Berlin (*D. R. P. Nr. 27 727) will das Gemisch aus Sand und Cement für künstliche Steine in einem besonderen Apparate luftfrei machen.

Zur Herstellung eines feuerfesten Baumaterials werden nach E. Murjahn in Hamburg (D. R. P. Nr. 28 863) zerkleinerter sandfreier fetter Thon, Torfmoor und 1 bis 5 Proc. pulverisirter Asbest innig gemischt, unter starkem Druck geformt, dann getrocknet und gebrannt. Man erhält eine poröse Masse, welche ein schlechter Wärmeleiter ist und sich hobeln, nageln und schneiden lässt.

Einen zu Feuerungsbauten geeigneten Stein erhält man nach H. Böhm in Kowalen (D. R. P. Nr. 29 820) indem gebrannter und gelöschter Kalkmergel mit Sand, gesiebter kohlenfreier Asche und fein geriebenem Graphit gemischt und die Mischung geformt und gebrannt wird (vgl. S. 119).

Die Masse von F. Bleininger in München (D. R. P. Nr. 27 342) wird aus 91,5 Th. gedörrtem und zerkleinertem Lehm oder Thon, 3 Th. Sägespäne, 2 Th. Rohsalz, 1,5 Th. Potasche und 2 Th. Holzasche erschmolzen, in Formen gegossen und im Kühlofen gekühlt. Die Gussmasse soll sich zur Herstellung von Bausteinen, Pflastersteinen, Dachplatten, Röhren, Säulen eignen.

Um Kunstsandstein aus Sand und Kalk durch Einwirkung von gespanntem Wasserdampf zu erhalten benutzt Zernikow in Oderberg (D. R. P. Nr. 29 698) Kessel, in denen man die Formen so übereinander stellt, dass die eine Form auf den Formdeckel der anderen Form drückt. Den Deckel der obersten Form belastet man noch besonders. Die so unter starkem Druck stehende Masse wird mit hochgespannten Wasserdämpfen behandelt.

Zur Herstellung von Tiegeln verwendet J. C. Waterhouse in Wakefield (Engl. P. 1883 Nr. 1628) ein Gemisch aus 3 Th. Thon, 2,5 Th. Graphit, 2 Th. Asbest, 0,25 Th. Magnesia, 0,5 Th. Quarz und die erforderliche Menge Wasserglas.

R. Michelet und L. Tescher in Berlin (D. R. P. Nr. 24 489 und 29 695) empfehlen das Tränken von Steinen mit bituminösen Stoffen unter Druck.

Zum Härten von Kalkstein, Putz u. dergl. empfehlen Faure u. Kessler in Clermont-Ferrant (D. R. P. Nr. 27 083) die Fluorsilicate der Erdmetalle und Schwermetalle, welche den Alkalifluorsilicaten gegenüber den Vorzug haben, keine löslichen Stoffe in dem Steine zurückzulassen. Das gesättigte kieselflusssaure Aluminium kommt im Handel in einer Stärke von 42° B. vor. Dasselbe ist farblos wie

Wasser und lässt sich in Glasballons verwahren. Es gefriert nur bei ausserordentlich hohen Kältegraden. Gewebe, Haarpinsel, Holz und gebrannter Thon werden von demselben nicht angegriffen, auch die unverletzte Haut nicht; da aber seine Berührung mit dem rohen Fleische gefährlich ist, so darf dasselbe mit offenen Wunden nicht in Berührung kommen, weshalb es sich immerhin für die Arbeiter empfiehlt, bei Anwendung desselben Kautschukhandschuhe anzuziehen. Das gesättigte kieselflusssaure Aluminium dringt leicht in den Stein ein, manchmal unter Wärmeerscheinungen, und nach seinem Eintritte beginnt sofort eine Zersetzung, welche in einigen Tagen beendigt ist. Bei dem zweiten Anstriche dringt es weit weniger tief ein, da die Poren des Steines bereits durch die Zersetzungsprodukte des ersten Anstriches zum Theile ausgefüllt sind. Drei Anstriche genügen in der Regel, um den Stein zu härten. Das saure kieselflusssaure Aluminium verstopft rascher die Poren der zu behandelnden Fläche und dringt weniger tief ein. Man verwendet dasselbe mit Vortheil bei sehr grossporigen Flächen. — Zinkfluorsilicat lässt sich ebenso wie das Aluminiumsalz verwenden; es bleicht aber durch Bildung von kohlensaurem Zink die behandelte Fläche etwas. Magnesiumfluorsilicat löst sich schwerer und ist auch theurer als die Aluminiumverbindung. Die Bleiverbindung ist sehr leicht löslich; sie bleicht die getränkte Fläche noch mehr als das Zinksalz, wird aber durch Schwefelwasserstoff schwarz. — Um gefärbte Flächen zu härten, oder um die zu härtenden Flächen gleichzeitig zu färben, tränkt man in der beschriebenen Weise mit kieselflusssaurem Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel u. s. w. Wenn man Thon oder Kaolin mit den gelösten Fluorsilicaten anrührt, so erhält man einen Kitt, welcher namentlich säurefest ist und hart wie Stein wird. Man kann das Gemenge auch zu Bildsäulen, Vasen u. dergl. formen und erhält alsdann diese Gegenstände hart wie Stein, ohne dass man sie zu brennen braucht. Auch können die genannten Präparate angewendet werden, um Flächen, welche mit bisher bekannten Mitteln gehärtet wurden, in Wasser unlöslich zu machen. Wenn man z. B. mit einem Silicate der Alkalien gehärtet hat und die Fläche später mit kieselflusssaurem Aluminium tränkt, so wird das Natron oder Kali in Form von Kryolith unlöslich und es bleibt nichts Lösliches mehr zurück (vgl. J. 1883. 655).

Um Edelsteinen eine helle Farbe zu geben, werden dieselben nach G. H. Durkes in Paris (D. R. P. Nr. 25 105) mit einem Glasflusse überzogen, welcher der Farbe des Steines complementär gefärbt ist. Das Ueberziehen geschieht besonders an dem flach geschliffenen Rande, z. B. bei Brillanten, wo sie durch die Fassung verdeckt werden. Das Auftragen auf den Rand genügt für den vorliegenden Zweck, weil die Farbe durch innere Reflection doch nach aussen geworfen wird. (Dieses Mittel ist bereits mit Erfolg zur Täuschung beim Verkaufe von Brillanten verwendet worden.)

...s Marmor hergestellte Liebig-Denkmal in München ...er Weise verunreinigt, wahrscheinlich durch Aufspritzen

von Silbernitrat- und Kaliumpermanganat. Nach Versuchen von Pettenkofer u. A.[1]) gelang es, durch Behandeln mit Schwefelammonium das Silber und Mangan in den Flecken in Schwefelmetalle überzuführen, welche nun durch Auflegen von mit Cyankaliumlösung getränktem Porzellanthon vollständig entfernt werden konnten.

Schiefer aus den Brüchen Hörre bei Berleburg in Westfalen zeigten nach E. Böhme[2]) nach 10 Stunden eine Wasseraufnahme von 0,49 Proc., nach 125 Stunden von 0,54 Proc. Zur Feststellung der Wetterbeständigkeit wurde eine Probe im Wasserbade allmählich bis auf Siedhitze gebracht, einige Zeit darauf erhalten und durch Einwerfen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt. Eine andere Probe wurde 1 Stunde mit 15procentiger Kochsalzlösung gekocht und in dieser Zeit öfter plötzlich abgekühlt; das Wasser blieb hierbei vollkommen klar. Eine dritte Probe wurde $^1/_2$ Stunde lang mit 5procentiger Natronlauge gekocht und dann $^1/_2$ Stunde in derselben Lösung unter Zusatz von 1 Proc. Schwefelammonium gekocht. Eine vierte Probe wurde $^1/_2$ Stunde mit einer 2 Proc. Eisenvitriol, 2 Proc. Kupfervitriol und 10 Proc. Kochsalz haltenden Lösung gekocht. Die Probestücke blieben vollkommen unversehrt, ohne eine Gefügeveränderung zu erleiden. Der Gewichtsverlust betrug 0,16 Proc. Drei weitere vollständige Schiefertafeln, welche dem Ausfrieren bei —6° bis —9° an der Luft und unter Wasser auf 25 Stunden ausgesetzt wurden, blieben unversehrt und rissfrei. Es wurden ferner 6 andere Bruchstücke dieses Materials auf 75 Stunden in Wasser mit 5 Proc. und weitere 50 Stunden in solches mit 10 Proc. Salzsäure gelegt. Die Probestücke blieben auch hierbei unversehrt; der Gewichtsverlust betrug 1,17 Proc. Es ergab sich, dass der Schiefer frei von Schwefelkies und kohlensauren Verbindungen war. Der Einfluss der Säure war am Gefüge nicht wahrzunehmen; durch weitere 4stündige Behandlung der Bruchstücke dieses Materials mit reiner 5procentiger Salzsäure im Dampfbade entstand eine wasserklare Flüssigkeit, welche mit Barytsalzen geprüft die Gegenwart schwefelsaurer Salze, bekanntlich die Ursache von Auswitterungsprodukten, nicht erkennen liess.

Gelber Warthauer Sandstein zeigte nach Böhm[3]) folgende Druckfestigkeiten in Kilogrm. auf 1 Quadratcentim.: Lufttrocken 383, wassersatt 387, nach 6tägigem Frieren in wassersattem Zustande noch 387.

B. Herhold[4]) bespricht die Verarbeitung des Smirgels, — E. Hartig[5]) die Herstellung der Specksteinbrenner.

Um Sandstein vor Verwitterung zu schützen soll man ihn nach Reuter[6]) mit holzessigsaurem Eisen tränken (vgl. J. 1883. 655).

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 230.
2) Mittheil. a. d. K. techn. Versuchsanst. in Berlin 1884 S. 106.
3) Mittheil. a. d. K. techn. Versuchsanst. in Berlin 1884 S. 153.
4) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 301.
5) Civilingenieur 1883 S. 517.
6) Deutsche Bauzeit. 1884 S. 146.

V. Gruppe.

Nahrungs- und Genussmittel.

Mehl und Brod.

Der Werth des Weizenmehles hängt nach F. Nobbe[1]) von der Menge und der Elasticität des Klebers ab. Das ungleiche mechanische Verhalten von Kleber aus verschiedenen Mehlen beruht wahrscheinlich auf einem wechselnden Mengenverhältniss der einzelnen den „Kleber“ bildenden Stickstoffverbindungen, von denen das Gliadin (Pflanzenleim) und Muzedin (Pflanzenschleim), auch das Glutencaseïn (Pflanzenkäsestoff), rein dargestellt, von hoher Elasticität und ohne Zweifel die Träger der beregten Eigenschaft im ausgewaschenen Kleber sind, während das Glutenfibrin nach Ritthausen sehr brüchig ist und eher eine negative Wirkung im Teige ausübt. Das Pflanzeneiweiss aber dürfte in der Hauptsache mit dem Stärkemehl ausgewaschen werden; wenigstens beobachtet man stets beträchtliche, ihrer Natur nach noch nicht näher untersuchte Stickstoffverluste beim Auswaschen des Klebers im Vergleich zu dem rohen Mahlprodukt. Nobbe empfiehlt Weizen nur auf Grund der Ergebnisse einer Prüfung mit dem Klebermesser (J. 1881. 565) zu kaufen.

Nach A. Girard[2]) besteht das Weizenkorn aus 14,36 Proc. Hülsen, 1,43 Proc. Keimtheilen und 84,21 Proc. Mehl. Die Schale enthält 18,75 Proc. stickstoffhaltige Stoffe, 5,60 Proc. Fett und 4,68 Proc. Mineralstoffe; einzelne Theile der Schale haben folgende Zusammensetzung:

	Pericarpium Proc.	Testa Proc.	Samenschale Proc.
Von der ganzen Schale . .	31,00	7,69	61,31
Davon sind:			
Stickstofffreie Stoffe (Faser)	27,94	5,98	36,73
Stickstoffhaltige Stoffe . .	2,41	1,25	15,32
Fett	—	—	5,60
Asche	0,65	0,46	3,66

1) [illegible] rforscherversamml. in Magdeburg am 20. Sept. 1884.
2) [illegible] 60.

Ein Ernährungsversuch ergab, dass nur 6,7 Proc. der Hülsen verdaut wurden; sie bleiben daher, umsomehr sie das Brod dunkel färben, besser aus dem Mehle heraus. — Die 1,43 Proc. Keime haben folgende Zusammensetzung:

Wasser	11,55 Proc.	
Stickstoffhaltige Bestandtheile	19,75	löslich
Stickstofffreie Stoffe	22,25	löslich
Asche	4,50	löslich
Fett	12,50	unlöslich
Stickstoffverbindungen	19,32	unlöslich
Cellulose	9,61	unlöslich
Asche	0,80	unlöslich

Die Keime haben also zwar einen hohen Nährwerth und ertheilen dem Mehle einen gewissen Wohlgeruch, das darin enthaltene Oel wird aber leicht ranzig und ihr Ferment: Cerealin bewirkt ein Grauwerden des Brodes, so dass auch sie möglichst zu entfernen sind.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Mehles beträgt nach Bolland[1]) 11,1 bis 16, im Mittel 14 Proc.; er ist abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft.

Die Mikroskopie der Cerealien bespricht ausführlich J. Möller[2]). Er gibt schliesslich folgende Zusammenstellung der wichtigsten und auffälligsten mikroskopischen Kennzeichen der Mahlprodukte: Weizen: Grosse linsenförmige, kleine rundliche, eckige und zusammengesetzte Stärkekörner; Kleberzellen gross und derbwandig; Haare borstenförmig mit engem Lumen, vereinzelt breit, bandartig; braune Schicht mit den zarten Contouren sich kreuzender Zellen; derbwandige Knüttelzellen; Querzellen dicht gefügt, derbwandig. — Roggen: Die grossen linsenförmigen Stärkekörner oft von Spalten durchsetzt, vereinzelt bauchig, unter den kleinen Körnern mehr rundliche als Bruchkörner von zusammengesetzten; Kleberzellen in Kali sehr stark quellend und deutliche Schichtung zeigend; Haare borstenförmig, selten besonders lang, Lumen meist breiter als Verdickung; braune Schicht wie beim Weizen, Knüttelzellen kürzer; Querzellen oft abgerundet endigend, daher lückig verbunden. — Gerste: Die linsenförmigen Stärkekörner kleiner als beim Roggen, selten zerklüftet; mehrschichtige Kleberzellen; doppelte Querzellenschicht; Schwammparenchym; gedrungene, dünnwandige Knüttelzellen; dreierlei einzellige Haarformen; kurze mit eingeschnürter und mit zwiebelförmiger Basis, lange äusserst dünnwandige; zackige Oberhautzellen; Kieselzellen; derbwandige Fasern. — Hafer: Nur kleine Stärkekörner, grösstentheils eckig, unter den rundlichen spindelige Formen; dünnwandige Kleberzellen; Sternparenchym; dünnwandige Epidermis mit Spaltöffnungen; viererlei Haarformen, die sämmtlich einzellig: kurze mit breiter eingeschnürter Basis, ähnliche nur längere und schmächtigere, hakenförmige, sehr lange und dünne;

1) Compt. rend. 99 S. 71.
2) Pharm. Centralh. 1884 S. *507 bis 565.

zackige Oberhautzellen; Kieselzellen; derbwandige Fasern. — Reis: Nur kleine, fast durchwegs eckige Stärkekörner; dünnwandige Kleberzellen; faltig buchtige Querzellen von zarten Schläuchen gekreuzt; Schwammparenchym; zartstreifige Oberhaut mit grossen Spaltöffnungen; zweierlei Haare: einzellige, grosse mit breiter, etwas eingeschnürter und dünnwandiger Basis, sonst sehr stark verdickt und geschichtet, zweizellige, kleine und hinfällige; grosse isodiametrische Oberhautzellen mit langen Querfortsätzen; derbwandige Fasern, oft gezackt. — Mais: Mittelgrosse scharfkantig oder gerundet polygonale Stärkekörner mit Kernhöhle; grosse derbwandige Kleberzellen; derbe Membran aus dickwandigen, porenreichen Faserzellen; wirres Schwammparenchym; dünne, aber derbwandige Schläuche; einzellige, sehr lange und kurze, 1- bis 3zellige, hinfällige Haare; Oberhaut aus unregelmässigen, wellig zackigen, schwach verdickten Zellen. — Buchweizen: Kleine, rundliche oder gerundet polygonale Stärkekörner mit Kernhöhle; kleine, ungleich grosse quergestreckte Kleberzellen; wellig buchtige Oberhaut; Schwammparenchym; kleinzelliges Embryonalgewebe; Schalenreste: Oberhautzellen streifig; braunes Parenchym; grosse braune Epithelzellen (den Schläuchen der Gramineenfrüchte analog); kurze derbe Fasern; keinerlei Haare (vgl. J. 1883. 663).

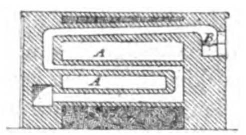
L. Wittmack[1]) gibt eine sehr empfehlenswerthe Anleitung zur Erkennung organischer und unorganischer Beimengungen im Roggen- und Weizenmehl (vgl. J. 1882. 677).

Als Backpulver empfiehlt W. P. Clotworthy in Baltimore (Am. P. 307 426) Gemische von kohlensauren Alkalien und weinsaurem Ammoniumaluminium, welche in Deutschland jedenfalls nicht angewendet werden dürfen.

Die Gährung des Brodteiges findet nach Marcano[2]) in den Tropen durch Bakterien, nicht durch Hefe statt. Der Sauerteig wird aus gekochten Kartoffeln und Yamswurzeln mit Mehl und Wasser hergestellt. 1 Kilogrm. desselben lieferte beim Destilliren 52,7 Kubikcentim. Alkohol. Auch im Brodteige selbst bildet sich auf Kosten des Stärkemehles Alkohol (vgl. J. 1883. 666).

Der Backofen mit Gasfeuerung von M. Fischer in Berlin (*D. R. P. Nr. 22 987) erscheint nicht besonders empfehlenswerth [3]).

Fig. 197.



Nach H. Linke in Breslau (*D. R. P. Nr. 26 393) kann die seitlich angebrachte Oberfeuerung *B*, wie Fig. 197 zeigt, auch für mehrere über einander liegende Backräume *A* angewendet werden.

H. Hilke in Wien (*D. R. P. Nr. 23 948) hat bei sogenannten Etagen-Backöfen zur Ermöglichung eines ununterbrochenen und

1) Leipzig, Verlag von L. Schäfer. Preis 2 Mark.
2) Compt. rend. 97 S. 1070.
3) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *250.

sparsamen Betriebes zwei Feuerungen angebracht, deren jede mit dem die Backherdräume umgebenden Heizkanalsysteme in Verbindung steht, also mit der anderen abwechselnd in Verwendung kommen kann, während eine zwischen der unteren Backherdsohle und den Feuerungen angeordnete Flusskieselschicht als Wärmespeicher dient und die Temperatur auch bei unterbrochener Zufuhr von Heizmaterial durch längere Zeit auf gleicher Höhe hält. — Die ganze Anlage zeichnet sich nicht gerade durch Einfachheit aus.

C. Th. Seidel in Dresden (*D. R. P. Nr. 27 496) stellt an Backöfen mit Unterfeuerung die Sohle des Backraumes möglichst dünn her, damit die Hitze leicht an letzteren abgegeben wird. Der Backraum *A* (Fig. 198 bis 200) ruht mit seiner Sohle auf parallele Kanäle *i* bildenden Steinen, während der eigentliche Backherd durch

Fig. 198.

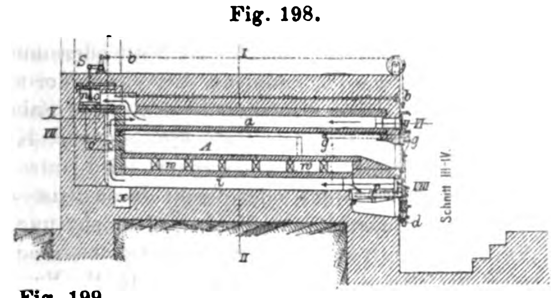


Fig. 199.

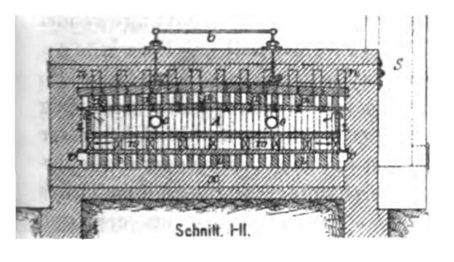
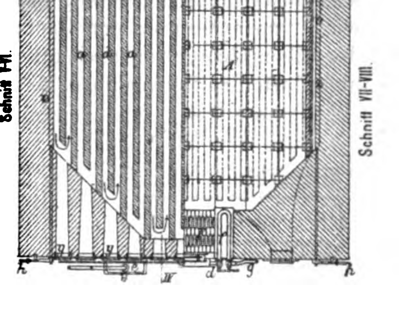


Fig. 200.



Steinwürfel in einiger Entfernung von der Sohle gehalten wird, so dass der Hohlraum *w* entsteht. Zu beiden Seiten des Backraumes *A* werden die Kanäle *z* gebildet, durch welche die in dem Raume *w* durch die in den Kanälen *i* hinziehenden Feuergase erhitzte Luft aufsteigt und in den Backraum *A* eintritt. Die Sohle des Raumes *c* ist an beiden Seiten mit einer Oeffnung versehen, die mittels durch Handhebel *h* stellbare Klappen *v* verschlossen werden kann und durch welche die Hitze nach beendigter Feuerung direkt in den Hohlraum *w* bezieh. *A* geleitet werden kann. An die Kanäle *i*, unter welchen sich im hinteren Theile des Ofens ein

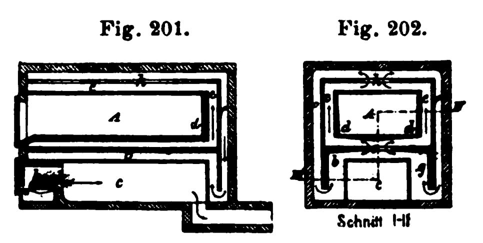
Reinigungskanal x quer hinzieht, schliessen sich die an der Backraumrückwand aufsteigenden Kanäle c an, welche bis zu den über der von Längs- und Quereisenträgern getragenen Backraumdecke liegenden Kanälen a mit Reinigungsöffnungen y führen. Die Kanäle c und a sind derart eingerichtet, dass die in je zwei Kanälen i und c hinstreichende Hitze in je einem der Kanäle a nach vorn geht, dort umkehrt und in einem zweiten der Kanäle a nach hinten streicht, wie linksseitig in Fig. 200 durch Pfeile angegeben ist, um in den in den Schornstein S einmündenden Sammelkanal n zu entweichen. Von der Wasserpfanne e führt ein Rohr d nach dem Dampfentwickler f. Das Rohr g bringt den Dampf in den Backraum A, während die in den Sammelkanal n ausmündende Dampfableitung o durch Kegelventile und Zugvorrichtung b geregelt wird.

A. Wikart in Einsiedeln, Schweiz (*D. R. P. Nr. 23568), schlägt einen Backofen vor, dessen Backraum von einer eisernen Muffel gebildet wird, welche von einer zweiten Muffel umgeben ist, so dass der so entstandene Hohlraum mit einer bei 250 bis 300° oder darüber siedenden Flüssigkeit angefüllt werden kann, um die Wärme der zu backenden Waare zu übertragen. Diese Flüssigkeit (z. B. eine Salzlösung, wie etwa Chlorzink oder Fette und Oele, Glycerin, schwere Kohlenwasserstoffe, leicht flüssige Metalle oder Legirungen) wird entweder indirekt ausserhalb des eigentlichen Ofens, oder direkt durch den äusseren Mantel umspülende Heizgase erwärmt und dient somit nicht nur zum Uebertragen der Wärme, sondern auch zur Wärmeaufspeicherung.

E. Jäger in Plauen bei Dresden (*D. R. P. Nr. 26945) will sich zum Backen der Hitze des gespannten Dampfes in Hohlplatten bedienen.

D. Grove in Berlin (*D. R. P. Nr. 27830) will bei Backöfen die erforderliche Wärme durch überhitzte Luft aus einer Luftheizkammer derart zuführen, dass die heisse Luft durch Kanäle veranlasst wird, von aussen um den Backraum herum zu kreisen, die Wärme an denselben abzugeben, nach unten zu fallen und sich von Neuem an der unterhalb des Backraumes in der Luftheizkammer angeordneten Heizvorrichtung zu erhitzen und das Spiel ununterbrochen zu wiederholen. Unter dem eigentlichen Backraume A (Fig. 201 und 202) befindet sich eine Luftheizkammer b, deren Luft durch einen mit Feuerung h versehenen Heizapparat c erhitzt wird. Die erhitzte Luft der Luftkammer b steigt durch den Spalt o unter den Backraum A und vertheilt sich von hier in die Kanäle e, welche denselben an den Seiten und oben umgeben. Nachdem die erhitzte Luft an den Backraum A ihre Wärme abgegeben hat, gelangt dieselbe durch den Spalt k in die Kanäle f, fällt in denselben

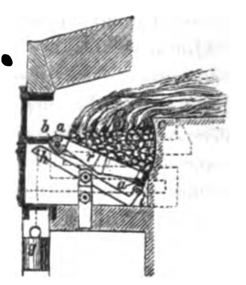
Fig. 201. Fig. 202.



nach unten, um der Luftheizkammer *b* wieder zugeführt und durch den Heizapparat wieder erwärmt zu werden. Die Wände des Backraumes *A* sind mit einem Materiale bekleidet, welches Wärme schlecht leitet und, wie in der Zeichnung bei *d* gezeigt, da am stärksten ist, wo die erhitzte Luft die höchste Temperatur hat, und da entsprechend geringer, wo dieselbe schon abgekühlt ist. Die Kanäle *f* für die herabsinkende Luft sind gegen die strahlende Wärme des Heizapparates *c* durch die Schichten *g* geschützt, so dass ein umgekehrter Luftstrom bezieh. eine Wirbelbildung nicht stattfinden kann.

Bei der Backofenfeuerung von C. F. Roth in Chemnitz (D. R. P. Nr. 27 934) ist der mit Roststäben *r* (Fig. 203) belegte Rahmen *a* um die vordere Achse *b* beweglich und wird durch Hebel *hi* und das Gegengewicht *g* in jeder Lage im Gleichgewicht erhalten, oder von Hand derart verstellt, dass die oberste Kohlenschicht noch erheblich unter der Herdsohle *c* liegt.

Fig. 203.



W. Lenz[1]) bespricht die Untersuchung von Soldatenbrod. Das zu Soldatenbrod zu verbackende Mehl soll bestimmungsmässig aus reinem gesunden Roggen hergestellt sein, welchem beim Vermahlen 15 Proc. Kleie entzogen sind; es soll durch ein Sieb von seidener Müller- (Cylinder-) Gaze mit 17 bis 18 Maschen auf 1 Quadratcentim. getrieben sein. Von 50 Kilogrm. Mehl, einschliesslich Salz, müssen 23 Stück Brode zu 3 Kilogrm. geliefert werden. In 50 Kilogrm. Backgut dürfen bis 450 Grm. Salz enthalten sein. Das Brod muss einen kräftigen, angenehmen Geruch und Geschmack und keine zu starke oder schwarze Rinde haben. Es darf nicht knirschen, nicht teigig oder klitschig, nicht abgebacken und nicht wasserstreifig sein, auch keine unaufgelösten Mehltheile enthalten. Das Brod soll älter als 24 Stunden und in der Regel nicht älter als 4 Tage sein. Es muss mit einer Teigeinlage bis 3394 Grm. zu einem Gewichte von 3 Kilogrm. dergestalt ausgebacken sein, dass es am ersten und zweiten bezieh. dritten Tage nur einen Gewichtsverlust von 34 bezw. 56 Grm. zeigt, der sich bei älterem Brode auf 72 Grm. steigern darf. Bei Kranz- bezw. Eck- und Seitenbroden ist ein grösserer Gewichtsverlust als bei Mittelbroden zulässig. — Die Schnittfläche muss gleichmässig aussehen und bei gelindem Drucke mit dem Finger sich elastisch erweisen. Auf derselben sollen mit blossem Auge deutlich erkennbare Kleiestückchen nicht zu sehen sein. Man durchmustert die Schnittflächen sorgfältig mit Hülfe einer Lupe. Hierbei finden sich nicht selten dunkle Theilchen, welche gesammelt und in Wasser gelegt werden. Dieselben müssen nach vollständigem Aufweichen unter Glycerin mikroskopisch untersucht werden. Sind sie nach dem

1) Chem. Zeit. 1884 S. 321.

Einlegen in Glycerin noch nicht durchsichtig genug, so kann man sie mit einer Messerklinge zerdrücken. Sie bestehen meist aus Bruchstücken von Unkrautsamen, häufig aus der durch die Vertiefungen in der Samenschale kenntlichen Kornrade. — Aus der Mitte des Brodes werden etwa 200 Grm. Krume herausgeschnitten, in den Händen fein zerrieben, die so erhaltene durchmischte Probe wird schnell in ein mit Glasstöpsel versehenes Gefäss gethan. Von dem so hergestellten Durchschnittsmuster werden etwa 2 Grm. im Platintiegel abgewogen, bei 110⁰ getrocknet und schliesslich verascht. Man erhält hierdurch Trockensubstanz und Asche; letztere kann noch mikroskopisch oder chemisch nach bekannten Methoden weiter geprüft werden. Zur Bestimmung der Kleie nach dem Verfahren von Wetzel weicht man 100 Grm. Brod mit Wasser ein, erhitzt die Mischung längere Zeit auf dem Wasserbade und giesst die dickliche Masse durch ein Gazesieb mit 15 bis 16 Maschen auf 1 Quadratcentim. Anfangs muss man vorsichtig rühren, um den dünnflüssigeren Theil des Brodbreies abfliessen zu machen. Was auf dem Siebe zurückbleibt, wird gesammelt, in die Schale zurückgebracht und aufs Neue mit Wasser erhitzt. Nach dreimaligem Aufbringen auf das Gazesieb wird die Flüssigkeit so dünn geworden sein, dass man die Schale nunmehr mit Drahtnetz auf der Flamme erhitzen kann. Man setzt das Auskochen mit erneuten Mengen destillirten Wassers so lange fort, als die Flüssigkeit noch trübe durch das Sieb abläuft. Gutes, aus vorschriftsmässigem Mehle bereitetes Commisbrod lässt hierbei schliesslich keinen oder nur einen geringen Rückstand auf dem Siebe; derselbe wird sorgfältig abgenommen, bei 110⁰ getrocknet und gewogen. Um die Resultate in direkt vergleichbarer Form mitzutheilen, wird Asche und Kleienhülsen in Procenten der Trockensubstanz angegeben. Gutes mustergiltiges Commisbrod enthielt nie weniger als 50 Proc. Trockensubstanz (also nie mehr als 50 Proc. Wasser); der Aschengehalt betrug nicht mehr als 2, die abgeschiedenen Kleienhülsen nicht mehr als 3 Proc. der Trockensubstanz. Die abgeschiedenen Kleienhülsen werden noch mit dem Mikroskop auf die Gegenwart von Maisschalen u. dgl. geprüft.

Der gesammte Ernteertrag des preussischen Staates an Körnern bezw. Frucht beträgt in Tonnen zu 1000 Kilogrm.:

	1879	1880	1881	1882	1883
Winterweizen	1 214 332	1 185 309	1 029 429	1 294 442	1 162 310
Winterroggen	3 826 731	3 183 023	3 627 107	4 298 555	3 839 903
Sommergerste	974 620	964 544	940 207	1 021 231	964 925
Hafer . . .	2 576 759	2 497 934	2 231 732	2 670 607	2 125 435
Kartoffeln . .	11 966 741	11 710 988	15 555 482	11 673 314	14 263 211

Vom Hektar wurden durchschnittlich gewonnen an Körnern bezw. Frucht in Kilogramm:

	1879	1880	1881	1882	1883	im Mittel aus 1879/83
von Winterweizen	1246	1216	1056	1328	1147	1199
„ Winterrogen	878	731	833	987	890	864
„ Sommergerste	1182	1170	1140	1238	1063	1159
„ Hafer . . .	1045	1013	905	1083	865	982
„ Kartoffeln .	6364	6223	8273	6208	7167	6848

Stärke.

Der Stärkegehalt der Kartoffeln wird nach W. Kette[1]) durch Düngen mit Kainit oder Krugit vermindert.

Salpeterdüngung erhöht nach P. Dehérain[2]) den Kartoffelernteertrag; meist genügt Natronsalpeter, auf kaliarmem Boden ist aber Kalisalpeter zu verwenden (vgl. J. 1883. 668).

M. Märcker[3]) zeigt, dass alle Kalisalze ungünstig auf die Beschaffenheit der Kartoffeln einwirken. Stärkegehalt und Eiweissstickstoff werden vermindert, Amidstickstoff vermehrt. Die Kalisalze verzögern also die Reife der Kartoffeln.

Kartoffelanbauversuche von W. Paulsen[2]) ergaben für „Kornblume" 20,3 Proc. Stärkegehalt und auf 1 Hektar 23 625 Kilogrm. Knollen mit 4796 Kilogrm. Stärke, für „Odin" 19,4 Proc. Stärkegehalt und auf 1 Hektar 22 125 Kilogrm. Knollen mit 4292 Kilogrm. Stärke, für „Amerikanische Apfel" nur 10,7 Proc. Stärkegehalt und auf 1 Hektar 2916 Kilogrm. Knollen mit 312 Kilogrm. Stärke, während „Aurora" 18 125 Kilogrm. Knollen mit 3009 Kilogrm. Stärke lieferte (vergl. J. 1883. 669).

Wollny[4]) bespricht ausführlich die Grundsätze der rationellen Kartoffelkultur.

Nach Saare[5]) nimmt während der Reife der Kartoffeln das Gesammtgewicht, die Anzahl grosser und das Gewicht der Knollen, die Grösse der Zellen, das specifische Gewicht, die Trockensubstanz und der Stärkegehalt zu, dagegen nimmt ab der Gehalt an Zucker und der Gehalt an Fasern, richtiger der Gehalt an Nichtstärke und Nichtzucker. Es sind bei Benutzung der Tabellen zu den Kartoffelwaagen von den darin angegebenen Stärkeprocenten 1,5 Proc. abzuziehen, damit die angegebenen Werthe für die Stärkefabrikanten verwendbar seien. Daber- und Champion-Kartoffeln sind sehr faserreich und werden daher verhältnissmässig viel Pülpe und, wenn der Stärkegehalt der Pülpe bei gleicher Bearbeitung als gleich angenommen wird, auch einen grösseren Verlust an Stärke in der Pülpe geben. Die Menge grosser Stärkekörner nimmt während der Reife der Kartoffel zu. Die Seedkartoffel ist reicher an grossen Stärkekörnern als die Daber'sche, sie ist in dieser Hinsicht als auch bezüglich ihres Fasergehaltes die beste zu nennen.

Eine vom Vereine der Spiritusfabrikanten in Deutschland ausgeführte Zusammenstellung der Kartoffel-Ernteergebnisse von 423 Gütern ist leider noch in Morgen und Centnern (welche?) angegeben[6]).

---

1) Biedermann's Centralbl. 13 S. 355.
2) Compt. rend. 97 S. 998.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 242 und 247.
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 201.
5) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 193.
6) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 1013 und 1020.

Die **Kartoffelernte** für 1881 betrug:

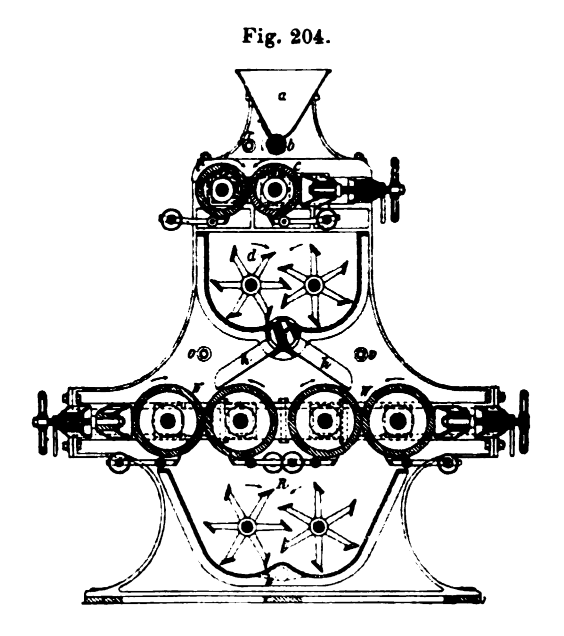
Deutschland	25,49 Mill. Tonnen
Russland	14,73
Frankreich	9,68
Oesterreich	7,45
Vereinigte Staaten von Nordamerika	5,21
England	5,63
Belgien	2,20
Ungarn	3,69
Schweden	1,58
Spanien	1,58
Niederlande	1,97

Der internationale Handel in Kartoffeln war im Jahre 1881, so weit die Statistik dies feststellen konnte:

	Einfuhr	Ausfuhr
England	204 961 Tonnen	136 Tonnen
Vereinigte Staaten von Nordamerika	266 332	12 371
Deutschland	32 490	230 424
Frankreich	21 272	158 603
Niederlande	159 423	17 594
Schweiz	25 311	941

Um gequelltes **Stärkegut**, z. B. Reis, Mais oder Weizen, in eine gleichartige Stärkemilch zu verwandeln und eine innige Mischung derselben mit Laugen oder verdünnten Säuren zu erzielen, gelangt nach W. H. **Uhland** in Leipzig (*D. R. P. Nr. 24 303) das Stärkegut aus dem Aufgebetrichter *a* (Fig. 204) mittels einer Speisewalze *b* auf Vorquetschwalzen *c* bei gleichzeitig erfolgendem Zuflusse von Lauge oder Säure haltigem Wasser durch das Rohr *r*. Das die Vorquetschwalzen verlassende Gut wird in dem Mischwerke *d* zerschlagen, mit der Lauge u. dergl. innig durchgearbeitet und derart in eine möglichst gleichartige Masse verwandelt, dass die weitere Vertheilung derselben durch den Hahn *e* leicht von statten gehen kann. Ist der Hahn *e* ge-

Fig. 204.



öffnet, so vertheilt sich das Stärkegut gleichmässig auf die Feinmahlwalzenpaare *W* mittels der Blechrinnen *h*, indem dasselbe den Walzen in Form eines breiten Flüssigkeitsbandes neben frischer Lauge u. s. w., welche durch die Rohre *v* auf die Walzen gelangt, zugeführt wird. Die innere Walze jedes dieser Walzenpaare *W* ist fest gelagert, während die äusseren in horizontaler Richtung vermöge deren eigenartiger Lagerung beweglich sind. Unterhalb der Walzen *W* befindet sich ein zweites Mischwerk *R*, in welchem die Durcharbeitung und Mischung derart vollendet wird, dass die Masse als milchige Flüssigkeit mittels des Hahnes *k* abgelassen werden kann. Zum Zweck einer guten und raschen Reinigung der Mischwerke wird die eine Wand des Gehäuses derselben durch abnehmbare Deckel gebildet [1]).

Saare [2]) hat gefunden, dass das Verschleimen der Stärkesiebe meist durch einen hefeartigen Pilz veranlasst wird, welcher noch näher zu untersuchen ist.

Zur Bestimmung der Ausbeute in einer Stärkefabrik ohne Mahlgang wählte O. Saare [3]) eine Fabrik, welche eine Raspelhiebreibe und dahinter zwei 3 Meter lange Cylinderbürstensiebe hatte, welche das Reibsel vollständig auswuschen. Die Stärke fiel aus den Sieben unmittelbar in die Absatzbottiche und wurde in Quirlbottichen 2 mal gewaschen, die Schlammstärke in einer Rinne gesammelt und wieder in die Quirlbottiche zurückgegeben. Mit dem zum Rieseln benutzten Abwasser lief ziemlich viel Stärke fort. Zu den Versuchen wurden im Mai 1884 die Apparate vollständig geleert und gereinigt und je 5000 Kilogrm. Kartoffeln (Seed I und gelbfleischige Zwiebel II), welche gewaschen nach bei einer Probe festgestellten Wägungen in beiden Fällen 4800 Kilogrm. wogen, auf Stärke verarbeitet. Dabei ergaben 4800 Kilogrm. verarbeiteter Kartoffeln:

	I		II	
	Kilogrm.	Proc.	Kilogrm.	Proc.
Nasse Pülpe	1786	37,2	2281	47,5
Trockene Pülpe	—	4,6	—	5,7
Grüne Stärke	1213	25,3	1233	25,7
Trockene Stärke	—	13,3	—	13,0
100 Kilogrm. Kartoffeln geben Stärke in der Pülpe	2,96	—	4,05	—

Verglichen mit den Ergebnissen einer Stärkefabrik, welche ausser der Reibe noch einen Mahlgang zur Nachzerkleinerung besitzt (vgl. J. 1883. 670), wurden von 100 Kilogrm. verarbeiteter Stärke:

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 250 S. *535.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 216.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1883 S. 481; 1884 S. 18 und 762.

Stärke	Bei Seed		Bei Zwiebel bezieh. Daber	
	ohne Mahlgang	mit Mahlgang	ohne Mahlgang	mit Mahlgang
Gewonnen in Form von grüner Stärke	81,8	87,4	76,3	85,5
Verloren in der Pülpe	18,2	12,6	23,7	14,5

Die Zahlen beweisen den Vortheil der Anwendung des Mahlganges für Mehrgewinnung von Stärke. Bei Seed werden für 100 Kilogrm. verarbeiteter Stärke 5,6 Kilogrm., bei Zwiebel gegenüber Daber 9,2 Kilogrm. Stärke mehr gewonnen. Auch zeigt sich, wie der Mahlgang die Unterschiede in dem Verlust an Stärke in der Pülpe bei den verschiedenen Kartoffelsorten einigermaassen ausgleicht; denn während der Verlust ohne Mahlgang bei Zwiebelkartoffeln um 5,5 Proc. höher ist als bei Seed, ist derselbe mit Mahlgang bei der Daber'schen nur um 1,9 Proc. höher als bei Seed. Dieser grosse Unterschied ist wohl kaum allein aus der Verschiedenheit zwischen der Daber'schen und der verwendeten Zwiebelkartoffel zu erklären. Es ist aber hierbei auch noch zu erwähnen, dass die Fabrik mit Mahlgang eine Sägeblattreibe, die ohne Mahlgang eine Raspelhiebreibe besass, deren Leistung betreffs der Feinheit des Reibsels wohl jener nicht ganz gleichkommt [1]).

C. Schaub [2]) empfiehlt für grössere Stärkefabriken Reiben mit Stahlblättern (vgl. J. 1882. 683).

T. Fischer in Wien (*D. R. P. Nr. 26 237) construirte einen Apparat zum Abwässern von Stärke und Hefe.

L. Maiche in Paris (D. R. P. Nr. 23 355) will die abgetropften Stärkeblöcke im luftleeren Raum bei 25° trocknen.

J. Polson in Paisley (D. R. P. Nr. 27 743) will die Stärke dadurch verbessern, dass er die Stärkekuchen nach dem Entwässern in einer feuchten Atmosphäre erhitzt; wie hoch ist nicht angegeben.

Die bei der Kartoffelstärkefabrikation erhaltene Pülpe wird nach P. Fliessbach in Kurow (D. R. P. Nr. 29 025) zur Zerstörung der Holzfaser, welche sich bei der Verzuckerung der Pülpe mittels Säuren derart bläht, dass das ganze Verfahren mit Gewinn nicht ausführbar ist, in Gruben mit durchlässigem Untergrunde bis zu Ende der Betriebsdauer der Gährung überlassen, im teigigen Zustande aus den Gruben gehoben, durchlüftet und nochmals in stets feuchtem Zustande

1) Derselbe stellte folgende Grössenverhältnisse der Stärkekörner fest: für Prima-Stärke bis 33 Mikromillimeter (1 Mikromillimeter = $^1/_{1000}$ Millimeter), für Sekunda-Stärke 21, für Tertia Stärke 17, für die von den Fluthen abgehenden 12,5, für die von den Aussenbassins auf die Wiesen abgehenden 8. Er nennt daher

Körner mit einem Durchmesser über 21 Mikromillimeter Prima-Körner
zwischen 21 u. 12,5 Sekunda- „
unter 12,5 Verlust- „

2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1883 S. 1018.

der Gährung überlassen. Die letztere durchläuft dabei alle Zustände bis zur essigsauren Gährung, ohne angeblich die Stärkekörner in der Pülpe erheblich anzugreifen. Nach dieser Gährung wird die Masse durch fortgesetztes Durcharbeiten oder Trocknen von ihrem unangenehmen Geruche befreit und dann wie üblich weiter verarbeitet.

Nach J. A. Kappers in Sappemeer (D. R. P. Nr. 26 202) wird aus dem Fruchtwasser der Kartoffeln durch Erhitzen das Eiweiss abgeschieden und mit frischer Kartoffelpülpe versetzt; die Mischung wird hierauf entwässert, in Kuchen geformt und getrocknet.

W. Kette[1]) gewinnt aus dem verdünnten Kartoffelfruchtwasser die Proteinstoffe durch Versetzen mit etwas Schwefelsäure, oder auf 45 Kubikmeter Wasser mit 12 Liter Schwefelsäure und 4 Liter Wasserglas, oder aber mit saurem Dextrin, hergestellt durch Kochen von 102 Liter Cylinderpülpe, welche 6 Kilogrm. Stärke enthält, 34 Liter Wasser und 6 Liter Schwefelsäure. Der erhaltene Proteinschlamm hatte folgende Zusammensetzung:

	nur mittels Schwefelsäure gewonnen	Wasserglas u. Schwefelsäure	Schwefelsaures Dextrin
Wasser	95,78	95,39	95,64
Protein	1,83	1,84	1,88
Fett	0,02	0,02	0,02
Stickstofffreie Extractstoffe	2,18	2,56	2,28
Holzfaser	Spuren	Spuren	0,02
Asche	0,19	0,19	0,19
	100,00	100,00	100,00

Saare[2]) empfiehlt weniger Schwefelsäure zu verwenden und auf 62° zu erwärmen. Uebrigens scheidet das verdünnte Fruchtwasser die Proteinstoffe auch beim 24stündigen Stehen an der Luft aus. — Versuche, die frische Pülpe von Daber- und Zwiebelkartoffeln gemischt in Gruben 6 Monate aufzubewahren, ergaben einen Trockensubstanzverlust von 33,9 Proc. Auf Trockensubstanz berechnet hatte die frische und die gesäuerte Pülpe folgende Zusammensetzung:

Art der Pülpe	Asche	Protein	Faser	Stärke	Sonstige stickstofffreie Stoffe
Frische Pülpe von Daber-Kartoffeln	3,16	4,52	15,75	50,36	26,21
Frische Pülpe von Zwiebel-Kartoffeln	2,78	5,79	13,09	56,65	21,69
Saure Pülpe	2,98	5,32	13,99	55,27	22,44
Demnach Verlust in Procenten des Eingefahrenen	31,60	35,47	32,95	33,51	35,18

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 664.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1883 S. 1056; 1884 S. 220.

Es scheint hiernach, dass die Gährungsvorgänge bei der Säuerung der Diffusionsrückstände (vgl. J. 1882. 721) und der Pülpe sehr ähnliche sind. Merkwürdig ist, dass auch die Stärke der Zersetzung unterliegt. Wenn sich dies bei weiteren Versuchen bestätigt, so ist damit gegen die Methode der Gewinnung der Stärke aus der Pülpe durch Verrottung ein weiterer schwerwiegender Einwand erhoben.

Die bei der Stärkefabrikation gewonnenen Weizenschalen werden nach W. Dammann in Halle (D. R. P. Nr. 24011) ausgeschleudert, durch warme Luft getrocknet, dann gemahlen.

Zur Gewinnung des Klebers bei der Weizenstärkefabrikation knetet F. Rehwald[1]) das Weizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig und theilt denselben in etwa 1 Kilogrm. schwere Stücke, um diese auszuwaschen. Zu diesem Zwecke steht auf einer flachen kreisrunden Blechscheibe von 1 Meter Durchmesser in Form der Mantelfläche eines Cylinders ein sehr engmaschiges aus dünnem Messingdraht angefertigtes Netz; in diesem Cylinder ist eine Rührvorrichtung angebracht und steht die ganze Vorrichtung in einem Holzbottich, dessen Durchmesser 120 Centim. beträgt. Dieser Bottich hat in 28 Centim. Höhe über dem Boden eine Abflussöffnung; über der ganzen Vorrichtung ist ein Rohr angebracht, aus welchem beständig ein Wasserstrahl in das innere Gefäss fliesst. Dieser Holzbottich und mit ihm das aus Drahtnetz gefertigte Gefäss wird etwa 25 Centim. hoch mit Wasser gefüllt, das Rührwerk langsam in Bewegung gesetzt und Stücke von Weizenmehlteig eingeworfen. Durch die Bewegung des Rührwerkes werden die Teigstücke in dem Wasser herumgewälzt und gleichzeitig Stärkemehl ausgeschlämmt. Das Wasser färbt sich sehr bald milchig und in Folge des beständigen Zuflusses von Wasser fliesst endlich die Flüssigkeit durch die an der Seite des Holzbottiches angebrachte Oeffnung aus. Man trägt allmählich so lange Teigstücke ein, als dies noch angeht, ohne dass durch die immer zäher werdende Masse der Gang des Rührwerkes über die Maassen erschwert wird und setzt nach dem Eintragen des letzten Postens des Teiges das Rühren bei beständigem Wasserzuflusse so lange fort, bis die Flüssigkeit anfängt ihre weisse Farbe zu verlieren und bläulich wird. Letzteres ist ein Beweis dafür, dass fast alles Stärkemehl aus dem Teige fortgewaschen ist und wird nunmehr der Wasserzufluss abgesperrt und das Rührwerk abgestellt. — Die aus dem Holzbottiche ablaufende milchartige Flüssigkeit lässt man zuerst durch ein feines Haarsieb fliessen, welches die Klebertheile zurück hält und leitet sie dann durch Rinnen, in denen sich der grösste Theil der Rohstärke ablagert. Da auch aus langen Rinnen noch immer eine durch Stärkemehl getrübte Flüssigkeit abläuft, so sammelt er dieselbe in einer Cysterne, in welcher sie sich durch Abscheidung des Stärkemehles klärt und schliesslich von diesem abgezogen wird. Das gesammte aus dem Mehlteige gewonnene Stärkemehl wird durch neuerliches Schlämmen

1) Zeitschrift f. landwirthschaftl. Gewerbe 1884 S. 90.

gereinigt und in der allgemein üblichen Weise zu Stängeln verarbeitet und diese getrocknet. — Man sammelt den aus dem Abschlämmgefässe genommenen Kleber, welcher in dem stark wasserhaltigen Zustande eine dickbreiige Masse bildet, auf einem ausgespannten Leinentuche und lässt ihn auf demselben so lange liegen, als noch Wasser von ihm abtropft. Der etwas fester gewordene Kleber wird dann gewogen, auf einer Tischplatte ausgebreitet und mit 5 Proc. seines Gewichtes mit Salz bestreut. Die plastische Klebermasse wird in einen Blechcylinder gefüllt, welcher 1 Meter Länge und 20 Centim. Durchmesser besitzt und in welchen ein hölzerner Kolben genau eingepasst ist. Nach vorne läuft dieser Cylinder in einen Ansatz aus, welcher mit einer Anzahl enger Löcher versehen ist. Diese Löcher liegen in einer Ebene, sind kreisrund, haben 1 Millim. Durchmesser und stehen von einander um 5 Millim. ab. Der Blechcylinder wird, nachdem er mit Kleber gefüllt ist, horizontal auf ein passendes Gestell gelegt, der Kolben eingesetzt und langsam in den Cylinder gedrückt, nachdem man vor die oben erwähnten Oeffnungen ein leicht mit Mehl bestaubtes glatt gehobeltes Brett gelegt hat. In Folge des Druckes wird der Kleber aus den Oeffnungen in Form dünner Fäden herausgepresst. Sobald ein Brett mit Fäden bedeckt ist, bringt man es in die Trockenstube und belässt es in derselben so lange, bis die elastischen Fäden zu Massen eingetrocknet sind; sie sind dann so spröde geworden, dass sie schon bei leiser Berührung in Stücke brechen und sich leicht in Mehl verwandeln lassen, welches vortheilhaft mit Kartoffeln u. dergl. als Nahrungsmittel dient. Oder man mischt den noch nassen Kleber mit 3 Th. Stärke, macht den sich ergebenden Teig durch längere Zeit andauerndes Kneten bildsam, formt ihn in der angegebenen Weise zu Fäden, welche getrocknet werden. Mit etwas Fett und warmem Wasser bereitet liefert diese Masse eine billige und sehr kräftige Speise, kann aber auch als Zuthat zu Gemüse oder Fleisch verwendet werden.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in der Kartoffelstärke versuchte O. Saare[1]), da Bloch's Feculometer (vgl. J. 1874. 660) sehr ungenaue Resultate gab, das Eigengewicht derselben zu verwerthen. Zu dem Zwecke wurde von 30 Proben Kartoffelstärke, wie diese im Handel vorkommt, das specifische Gewicht bezogen auf absolute Trockensubstanz bestimmt, indem eine Trockensubstanzbestimmung durch Trocknen von 10 Grm. Stärke 1 Stunde bei 50° und 6 Stunden bei 120° vorgenommen und dann 10 Grm. lufttrockener Stärke in 50-Grm.-Fläschchen mit ausgekochtem Wasser gemischt und bei 17,5° aufgefüllt wurden. Aus dem so erhaltenen Gewichte wurde die Menge des von der trockenen Stärke verdrängten Wasser und durch Division mit dieser Zahl in das Gewicht der trockenen Stärke das specifische Gewicht derselben festgestellt. Dabei wurde gefunden, dass dasselbe 1,647 bis 1,653 bei 17,5° war und im Mittel der 30 gefun-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1883 S. 898; 1884 S. 550.

denen Zahlen 1,6496 oder rund 1,650. Nimmt man nun 1,65 als das Eigengewicht der Kartoffelstärke an, so wird man beim Vermischen von 100 Grm. einer Stärke von 20 Proc. Feuchtigkeitsgehalt mit Wasser und Auffüllen auf 250 Kubikcentim. ein Gewicht von 281,52 Grm., bei 21 Proc. Wasser von 281,12 Grm., also für 1 Proc. Wasser 0,4 Grm. weniger erhalten. Darnach ist folgende Tabelle berechnet:

Gefundenes Gewicht Grm.	Wassergehalt der Stärke Proc.	Gefundenes Gewicht Grm.	Wassergehalt der Stärke Proc.	Gefundenes Gewicht Grm.	Wassergehalt der Stärke Proc.	Gefundenes Gewicht Grm.	Wassergehalt der Stärke Proc.
289,40	0	283,50	15	277,60	30	271,70	45
289,00	1	283,10	16	277,20	31	271,30	46
288,60	2	282,70	17	276,80	32	270,90	47
288,20	3	282,30	18	276,40	33	270,50	48
287,80	4	281,90	19	276,00	34	270,10	49
287,40	5	281,50	20	275,60	35	269,70	50
287,05	6	281,10	21	275,20	36	269,30	51
286,65	7	280,75	22	274,80	37	268,90	52
286,25	8	280,35	23	274,40	38	268,50	53
285,85	9	279,95	24	274,05	39	268,10	54
285,45	10	279,55	25	273,65	40	267,75	55
285,05	11	279,15	26	273,25	41	267,35	56
284,65	12	278,75	27	272,85	42	266,95	57
284,25	13	278,35	28	272,45	43	266,55	58
283,90	14	278,00	29	272,05	44	266,15	59

Die Ausführung dieser Wasserbestimmung in Kartoffelstärke und Kartoffelmehl ist nun folgende: 100 Grm. der Stärke werden in einer tarirten Schale abgewogen, mit Wasser von 17,5° zu einer leichtflüssigen Milch angerührt und ohne Verlust in einen Kolben gespült, welcher bei 250 Kubikcentim. am Halse eine Marke trägt. Es wird dann fast bis zur Marke aufgefüllt, der Kolben $^1/_2$ Stunde in ein grosses Gefäss mit Wasser von 17,5° gestellt und dann vorsichtig Wasser mittels einer Spritzflasche zugegeben, bis zur Marke am Halse des Kolbens. Dann wird der Kolben abgetrocknet und gewogen, und man erhält nach Abzug des ein für allemal festgestellten Gewichtes des vollständig trockenen Kolbens das Gewicht von 250 Kubikcentim. Stärke und Wasser und liest dann aus der Tabelle die dazu gehörigen Procent Wasser unmittelbar ab. Versuche ergaben, dass die so ausgeführten Bestimmungen nur selten Fehler bis 0,5 Proc. Wasser ergaben und dass das Verfahren auch zur Feststellung des Wassergehaltes feuchter Stärke und zur Kontrole des Trockenprocesses in den Trockenstuben angewendet werden kann.

Nach L. Bondonneau[1]) kommen bei der Trockensubstanzbestimmung in Stärke dadurch Fehler vor, dass die feuchte Stärke

1) Compt. rend. 98 S. 153.

zu schnell über 60° erhitzt wird, so dass Verkleisterung eintritt. Enthält die Stärke Säuren, so bildet sich beim Trocknen Zucker. Er empfiehlt daher neutral reagirende Stärke in dünner Schicht sehr langsam im trockenen Luftstrome auf 60° zu bringen, nach etwa 3 Stunden dann etwa 1 Stunde lang auf 110° zu erwärmen. Ist die Stärke sauer, so soll man sie mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniak mischen, bei 40° vortrocknen und erst dann wie vorhin verfahren.

Dagegen verfährt Saare[1]) in der Weise, dass 10 Grm. Stärke in einem Wägegläschen 1 Stunde (bei feuchter Stärke etwas länger) bei 40 bis 50° vorgetrocknet werden, dann die Temperatur während $^1/_2$ Stunde auf 120° gesteigert und 5 bis 6 Stunden bei dieser Temperatur getrocknet wird. Vielfache Versuche haben ergeben, dass für die Zwecke der Handelsanalyse eine Dauer von 5 bis 6 Stunden bei 120° ausreicht, um alles Wasser zu entfernen, und dass bei Fortsetzung der Trocknung nach Verlauf dieser Zeit entweder kein Verlust mehr eintritt oder ein solcher von wenigen Milligrammen, welcher also nur in den hundertstel Procenten Schwankungen ergeben würde. Ein Kartoffelmehl, welches stark sauer reagirte, ohne dass sich in dem wässerigen Auszug Schwefelsäure mit Sicherheit nachweisen liess, welches sich stark ballte und 18,5 Proc. Wasser enthielt, reagirte, in obiger Weise getrocknet, sauer und enthielt 6,7 Milligrm. während des Trocknens entstandenen Zucker. Der dadurch veranlasste Fehler ist also verschwindend. Weitere Versuche ergaben, dass ein Gehalt an Säure, selbst bis zu 0,1 Proc. Schwefelsäure, wie Handelstärken solchen nie haben dürfen, die Wasserbestimmung nicht beeinflusst, dass also anfängliches, vorsichtiges, dann bei 120° stattfindendes Trocknen genügt, um den Wassergehalt der Handelsstärke sicher festzustellen, dass dabei zwar Zucker gebildet wird, dass aber seine Menge so gering ist, dass das von ihm etwa zurückgehaltene Wasser nicht in Betracht kommt, dass endlich der Ammoniakzusatz zu saurer Stärke seinen Zweck, die Zuckerbildung zu verhüten, nicht erfüllt und daher und weil er ausserdem die ganze Bestimmung um viele Stunden verzögert, unnütz ist.

B. Bruckner[2]) untersuchte die chemische Beschaffenheit der Stärkekörner und zeigt, dass das sogen. „Amidulin" von Nasse und die „Granulose" von Nägeli identisch sind. Imbibirte und verkleisterte Stärke unterscheiden sich in nichts Anderem als in ihrem mizellaren Aggregatzustande. Zwischen den mizellaren Aggregatzuständen existiren natürlich geradeso Uebergänge, wie etwa zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustande molecular zusammengesetzter Körper. Es lässt sich daher zwischen imbibirter und verkleisterter Stärke überhaupt keine scharfe Grenzlinie ziehen und erscheint jede darauf verwendete Mühe nutzlos. Der Umstand, dass sich nach dem Gesagten imbibirte und verkleisterte Stärke wohl physikalisch, aber

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 595.
2) Monatsh. f. Chemie 1883 S. 889.

nicht chemisch von einander unterscheiden, hat zur Folge, dass wir Kleisterfiltrat mit Amidulin als gleich bezeichnen müssen und somit auch mit der Granulose. — Die von Brücke aufgefundene Stärkereaction, welche ihn zur Annahme der Erythrogranulose führte, lässt sich ungezwungener durch beigemengtes Erythrodextrin erklären und beruht auf der leichteren Löslichkeit dieser Substanz im Wasser. Der von W. Nägeli mit 20procentiger Salzsäure aus der Stärke ausgezogene, von ihm krystallisationsfähig beschriebene und Amylodextrin genannte Körper scheint nichts Anderes zu sein als Granulose. Die Entfärbung der Jodstärke in der Hitze ist keine Dissociationserscheinung, da die Jodstärke bei Jodüberschuss auch in der Hitze bestehen kann. Die Entfärbung tritt vielmehr deshalb ein, weil Wasser das Jod stärker anzieht als die Stärke und weil heisses Wasser eine viel grössere Absorptionsfähigkeit für Jod besitzt, als kaltes Wasser.

Das Verhalten des Stärkekornes beim Erhitzen untersuchte S. Schubert[1]). Es ergibt sich, dass die Form- und Structurveränderungen, namentlich das Hervortreten der Schichtung durch den Wassergehalt des lufttrockenen Kornes nicht ausschliesslich bedingt werden, vielmehr einzig und allein in dem verschiedenen physikalischen oder auch chemischen Verhalten einzelner Schichten zu finden sind. Durch die Einwirkung der Hitze tritt dieser Unterschied nur noch deutlicher hervor, indem einzelne Schichten mehr oder weniger angegriffen werden, so dass bei nachherigem Zutritt von Wasser durch theilweise Auslaugung bestimmter Schichtenreihen und dementsprechend durch verschiedene Einlagerung der Wassermoleküle jene Erscheinungen zu Tage treten. Das Stärkekorn erleidet bei höheren Temperaturen eine derartige Umwandlung, dass zunächst die Granulose oder, besser gesagt, die granulosereichen Schichten in lösliche Stärke und Dextrin übergehen, während die Hauptmasse der Cellulose oder die cellulosereichen Schichten diese Umänderung erst später erleiden. — Behandelt man die erhitzte, stark geschichtete, im heissen Wasser lösliche Stärke längere Zeit hindurch mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so geht zunächst der in lösliche Stärke und Dextrin umgewandelte Theil der Granulose in Lösung, während ein organisirter Rest des Stärkekornes zurückbleibt, welcher mehr oder weniger die Form und Structur des ursprünglichen Korns beibehalten hat, und von dem man annehmen kann, dass er frei von leicht löslichen Dextrinen sei. Dieser „Rest" weist in den einzelnen Körnern, je nach den Hitzegraden, denen die Stärke ausgesetzt war, grössere oder geringere Mengen unverändert gebliebener Granulose auf und das Korn erscheint um so deutlicher geschichtet, je mehr es an Masse verloren hat. Die Granulose des „Restes" lässt sich aus den Körnern noch weiterhin auslaugen und scheint überhaupt derart verändert zu sein, dass sie chemischen Veränderungen leicht unterworfen ist. Be-

1) Monatsh. für Chemie 1884 S. 472.

handelt man nämlich den „Rest" von Neuem mit rasch wechselnden Wassermengen, so färbt sich das anfangs blauviolette Korn bald rothviolett, nach einigen Tagen nur mehr roth, endlich schwach röthlich oder braungelb. Die Körner geben hierbei an das Wasser den grössten Theil der noch vorhandenen Granulose ab, verlieren demnach bedeutend an Masse, nicht aber an Volum, behalten ihre Structur bei und bestehen wenigstens der Hauptmasse nach nur noch aus Cellulose. Es verhalten sich demnach die Körner des „Restes" bei diesem Waschprocesse ähnlich solchen Stärkekörnern, deren äussere Schichten (Hüllen) durch Zerreiben und Zerschneiden verletzt wurden, nur geht die Granulose rascher und leichter in das umgebende Wasser über. Die so ausgelaugten Körner färben sich auf Zusatz von Schwefelsäure und Jod blau oder zum mindesten blauviolett, wobei die einzelnen Schichten stark aufquellen und sich von einander lösen. Beim stärkeren Erwärmen der Körner mit einem Tropfen Wasser am Objektträger tritt, selbst auf Zusatz neuer Jodmengen, tiefblaue Färbung ein. In den Körnern des Restes ist somit der weitaus grösste Theil der Cellulose unverändert geblieben. Offenbar ist der sogen. Rest keine gleichartige Substanz, derselbe enthält ausser Granulose und Cellulose ein dextrinartiges Umwandlungsprodukt der Stärke, welches Fehling'sche Lösung reducirt, sich mit Jod mehr roth färbt und Veränderungen durch Wasser leicht unterworfen ist. Ob dieser Körper nicht etwa mechanisch festgehaltenes Erythrodextrin sei, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Reibt man anhaltend eine grössere Menge der Körner mit gestossenem Glase, so kann man durch wiederholte Behandlung mit kaltem Wasser (wobei eine Zersetzung oder Umsetzung ganz ausgeschlossen erscheint) den sich roth färbenden Bestandtheil nicht entfernen; vielmehr färbt sich auf Jodzusatz der Rückstand immer mehr und mehr roth, während das Rotationsvermögen fast unverändert bleibt.

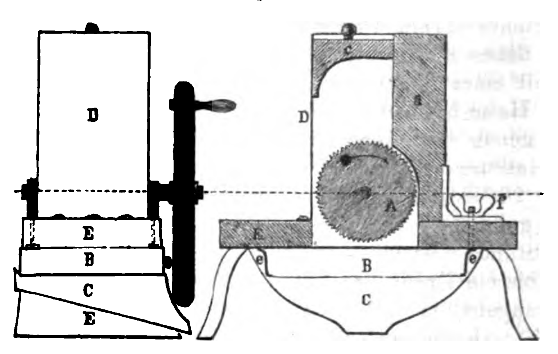
A. Michael[1]) untersuchte die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Stärke.

Um die Stärkeausbeute der Kartoffeln direkt zu bestimmen verwendet L. Günther[2]) eine Reibtrommel *A* (Fig. 205 S. 744), welche von drei Seiten durch den aus Eisenblech hergestellten Trichter *D* umgeben ist, die vierte Seite bildet der Reibeklotz *a* aus Weissbuchenholz, der mittels der Flügelmuttern verstellbar ist, um je nachdem einen feineren oder gröberen Brei herzustellen. Der Brei fällt auf das Messingdrahtsieb *B*, welches sich in Falze *e* hin und her bewegen lässt. Hier wird die Stärke von der Pülpe geschieden und erstere fliesst durch das Schiff *C* ab. Das Ganze ist auf einem hölzernen Gestell *E* befestigt, welches, wenn nöthig, durch eine geeignete Klemmschraube auf dem Tisch angeschraubt werden kann. Man kann nun die von dem Schiff abfliessende Stärkemilch auffangen, setzen lassen, dann nach den ver-

1) Amer. chem. Journ. 5 S. 359.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 93.

schiedenen Sorten, als Prima, Secunda und Schlammstärke trennen, bis auf den gesetzlich gestatteten Wassergehalt trocknen (in Berlin 20 Proc., in Hamburg 19 Proc., doch wird dort Stärke mit 20 Proc., wenn sie sonst gut ist, unbeanstandet gelassen) und nun aus der gewonnen Stärke die Ausbeute berechnen. Günther empfiehlt aber dieselbe in einem entsprechend getheilten Glascylinder aufzufangen. Man wirft nun

Fig. 205.



250 Grm. gereinigte Kartoffeln in den Trichter, legt den Klotz *c* auf und dreht bis alle Kartoffeln zerrieben sind. Von Zeit zu Zeit muss man etwas Wasser nachgiessen und das Sieb in dem Falz hin- und herrütteln; schliesslich wird noch etwas Wasser zum Abspülen der Reibe nachgegossen. Alles abfliessende Wasser fängt man in das Messglas auf, lässt dieses dann 6 Stunden lang ruhig stehen; es wird sich dann nach den verschiedenen spec. Gewichten der Stärke ein Satz gebildet haben, an dem man mittels der Skala ohne Weiteres beurtheilen kann, wieviel Procent Prima-, Secunda- und Schlammstärke fertiger Handelswaare man aus den untersuchten Kartoffeln gewinnen kann.

Zur Bestimmung der Stärke in Körnerfrüchten werden nach C. O'Sullivan[1]) 5 Grm. der Probe fein gepulvert mit Alkohol befeuchtet, dann mit etwa 25 Kubikcentim. Aether übergossen, nach einigen Stunden wird der Aether abgegossen, der Rückstand mit Aether ausgewaschen, mit Alkohol bei 35 bis 38⁰ ausgezogen, schliesslich mit etwa 0,5 Liter Wasser, um Fett, Zucker und Eiweissstoffe zu entfernen. Der Rückstand wird dann mit etwa 40 Kubikcentim. Wasser zum Sieden erhitzt, auf 62⁰ abgekühlt und mit etwa 30 Milligrm. Diastase versetzt, welche aus einem wässrigen Auszuge von Gerstenmalz durch Fällen mit Alkohol erhalten wird. Ist die Umwandlung nach etwa 2 Stunden beendet, so kocht man auf, filtrirt und füllt bei 15,5⁰ zu 100 Kubikcentim. auf. — 6,009 Grm. Weizen geben so z. B. mit 35 Milligrm. Diastase 100 Kubikcentim. einer Lösung von 1,0139 spec. Gew., enthielt also 3,529 Grm. feste Stoffe. Eine 200 Millim. lange Schicht drehte im

1) Chemic. News 48 S. 244; Journ. Chem. Soc. 1884 S. 1.

Ventzke-Soleil'schen Apparate 29,5° und 9,275 Grm. reducirten 0,386 Grm. CuO; die Lösung enthielt also 3,061 Grm. Maltose und 0,428 Grm. Dextrin, entspr. 3,329 Grm. Stärke. Die specifische Drehung der Maltose wird $[\alpha]_j = 154^0$ ($\alpha_D = 139^0$); die des Dextrins $\alpha_j = 222^0$ ($\alpha_D = 200{,}4^0$) angenommen.

Nach H. P. Kalt[1]) liefert dieses Verfahren nur untereinander übereinstimmende Zahlen. Er verwandte daher einen kleinen kegelförmigen Dämpfer, welcher bei einer Höhe von 0,40 Meter und 0,14 Meter lichten oberen Durchmesser ein Verarbeiten von 50 Grm. Mehl gestattete. Der Deckel dieses Apparates ist mit Lufthahn und Manometer versehen und wird mit einer Bügelschraube gedichtet. Von dem, auf der von Dreefs in Halle bezogenen Mühle, fein gepulverten Mehle wurde nun eine Probe genau nach Märcker's Angabe[2]) unter Zusatz von verdünnter Weinsäure analysirt, ferner eine zweite Probe von 50 Grm. vorsichtig in 200 Kubikcentim. Wasser geschüttet, welches im Dämpfer zum Sieden gebracht war. Das Kochen mit offenem Lufthahn dauerte eine halbe Stunde, wurde mit geschlossenem Hahn noch $^1/_2$ Stunde fortgesetzt, bis ein Druck von 3,2 Atm. erreicht war, und dieser Druck $1^1/_4$ Stunde eingehalten. Nach dem Entleeren folgte die Verzuckerung bei 57 bis 59° während einer Stunde mit 150 Kubikcentim. eines frischen mit kaltem Wasser bereiteten Malzauszugs, wovon der Zuckergehalt jedesmal bestimmt und in Abzug gebracht wurde; nach dem Erkalten wurde auf 1,5 Liter verdünnt, filtrirt und vom Filtrate 100 Kubikcentim. mittels Salzsäure invertirt. Die Zuckerbestimmung geschah nach der Methode von Allihn mit Asbestfiltrirröhrchen, und hieraus wurde der Stärkewerth durch Multiplizirung mit 0,9 erhalten.

Mais (Odessa mit 13,22 Proc. Wasser)
  a) Nach der Druckflaschenmethode 65,68 Proc. Stärke
  b) Nach dem Dämpfverfahren . . 65,10 „ „
Roggen (Galatz mit 13,23 Proc. Wasser)
  a) Nach der Druckflaschenmethode 57,87 Proc. Stärke
  b) Nach dem Dämpfverfahren . . 57,60 „ „

In Deutschland sind etwa 700 Stärkefabriken im Betriebe, davon in der Provinz Brandenburg allein 200.

Zucker.

1. Stärkezucker.

Soxhlet[3]) bespricht die Reform und Zukunft der Stärkezuckerfabrikation. Er hebt hervor, dass der Stärkezucker des Handels seit etwa 20 Jahren aus 66 Proc. Traubenzucker, 14 Proc. Wasser und 20 Proc. dextrinartigen Stoffen besteht, welche fast unvergährbar sind. Diese Säuredextrine sind also wesentlich verschieden

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 669.
2) Märcker: Handbuch, 3. Aufl. S. 114.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 195.

von den bei der Maltoseerzeugung auftretenden Stoffen. Dabei wird einer auch für die Spiritusfabrikanten bemerkenswerthen Thatsache gedacht, dass beim Dämpfen von Maischmaterialien, welche freie Säure enthalten unter Hochdruck, oder aber, wenn behufs besserer Aufschliessung unter Hochdruck ein Säurezusatz stattfindet, die Bildung von Säuredextrinen aus Stärke erfolgen kann, welche durch Diastase nicht in vergährbaren Zucker überführt werden, also für die Alkoholbildung verloren gehen. — Nach dem Versüssungsvermögen entsprechen 100 Kilogrm. Stärkezucker mit 66 Proc. Traubenzucker nur 33 Kilogrm. Rohrzucker, er kann daher als Versüssungsmittel nicht mit dem Rohrzucker concurriren, umsomehr er neben dem süssen, noch einen bitterlichen Geschmack hat und unansehnlich aussieht. 95 Kilogrm. Rohrzucker liefern so viel Alkohol als 100 Kilogrm. reiner Traubenzucker und 100 Kilogrm. gewöhnlicher Stärkezucker mit 66 Proc. Traubenzucker so viel als 52,8 Kilogrm. Rohrzucker, welche kosteten:

$188^{1}/_{2}$ 43,07 M.	also mehr als 100 Kilogrm.	um	15,47 M. = 56 Proc.
$188^{2}/_{3}$ 40,55 „	gewöhnl. Stärkezucker		10,15 „ = 33 „

Die Menge an Alkohol, welche gleiche Mengen reinen Stärkezuckers von gleichem Wassergehalt zu bilden vermögen, ist selbstverständlich eine grössere; für diesen stellt sich die Rechnung folgendermaassen: 100 Kilogrm. Stärkezucker mit 14 Proc. Wassergehalt sind gleich 81,7 Kilogrm. Rohrzucker; diese kosteten:

$188^{1}/_{2}$ 66,64 M.	also mehr als 100 Kilogrm.	um	39,04 M. = 141 Proc.
$188^{2}/_{3}$ 62,75 „	gewöhnl. Stärkezucker		32,35 „ = 106 „

Wir sehen also schon bei dem gewöhnlichen Stärkezucker, dass derselbe hinsichtlich des Verhältnisses von Preis zu Alkoholbildungsvermögen dem Rohrzucker überlegen ist, und es könnte sonach leicht den Anschein gewinnen, dass nach dieser Richtung der gewöhnliche Stärkezucker ein sehr preiswerthes Ersatzmittel für den Rohrzucker abgeben könne. Die 20 Proc. dextrinartigen Stoffe im gewöhnlichen Stärkezucker sind aber nicht nur unnützer Ballast, sondern sie drücken auch den eigentlichen Gebrauchswerth der 66 Proc. Traubenzucker im Stärkezucker sehr wesentlich herab. Vor Jahren wurde zum Aufbessern und zur Vermehrung des Weines hauptsächlich der billigere Stärkezucker verwendet. Dies ist jedoch anders geworden, seitdem man den schon mehrfach erwähnten dextrinartigen Stoffen des Stärkezuckers, welche im vergohrenen Weine verbleiben, entsprechende Aufmerksamkeit geschenkt hat. Wenn auch der von Nessler vertretenen Anschauung, dass diese Stoffe gesundheitsschädlich seien (S. 762), nicht so ohne weiteres beigepflichtet werden kann, so steht doch fest, dass solche Stoffe im Naturweine nicht enthalten sind; sie gehören also auch nicht in einen verbesserten Wein hinein, und deshalb werden auch mit Recht Weine, welche mit gewöhnlichem Stärkezucker versetzt sind, als gefälschte Weine behandelt. Diese Auffassung, sowie vornehmlich die Thatsache, dass die genannte Verfälschung immer mit Leichtigkeit entdeckt werden kann, haben den Stärkezucker aus der Kellerwirthschaft

fast vollständig verdrängt und dem Rohrzucker dafür ein grosses Absatzgebiet erschlossen. — An und für sich wäre es völlig gleichgültig, ob Rohr- oder Traubenzucker dem Moste zugesetzt wird; nur müssen beide Zuckerarten völlig rein sein, und kann Bedenken gegen die Anwendung reinen Stärkezuckers für die Weinbereitung nicht erhoben werden; dieser wird den Rohrzucker von dem genannten Absatzgebiete auch sofort verdrängen, sobald der Preis des reinen Stärkezuckers, wasserfrei gedacht, weniger als 95 Proc. vom Preise des Rohrzuckers beträgt. Es würde das z. B. eingetreten sein, wenn der reine Stärkezucker bei gleichem Wassergehalte wie das gewöhnliche Produkt in den letzten 2 Jahren weniger gekostet hätte als 66,6 bezieh. 62,7 Mark für 100 Kilogrm. — Anders als bezüglich der Weinbereitung verhält es sich mit der Verwendung des Stärkezuckers für die Zwecke der Brauerei. Hier findet der Stärkezucker zur Zeit sein Hauptabsatzgebiet. Betrachten wir zunächst die Zusammensetzung einer ungehopften Gerstenmalz-Bierwürze einerseits und die einer Stärkezuckerlösung andererseits. Bestandtheile der:

Gerstenmalz-Bierwürze.	Stärkezuckerlösung.
Maltose.	Traubenzucker.
Dextrine, unvergährbar, durch Diastase und durch Verdauungsfermente in Maltose überführbar.	Dextrine, schwer und langsam vergährbar, durch Diastase oder durch Verdauungsfermente nicht angreifbar.
Stickstoffhaltige Körper, als: Eiweiss, Peptone, Amide.	—
Angenehm und charakteristisch schmeckende und riechende Stoffe, zumeist noch unbekannter Natur.	„Kratzig“, bitterlich und brenzlich schmeckende Stoffe.
Aschenbestandtheile, hauptsächlich aus Phosphorsäure und Kali bestehend.	Asche, hauptsächlich aus Gyps bestehend.

Man sieht auf den ersten Blick aus dieser Gegenüberstellung, dass durch den Zusatz von Stärkezucker zur Bierwürze keine Vermehrung der normalen Würzebestandtheile erfolgt, sondern dass ganz andere Stoffe mit dem Stärkezucker zugesetzt werden, als in der Würze schon vorhanden sind. Wir haben es also hier mit einem ganz anderen Falle zu thun, als wenn wir dem Moste reinen Rohr- oder Traubenzucker zusetzen. — Wenn in schlechten Jahrgängen, die häufiger sind als die guten, der Weinmost zu wenig Zucker enthält, und wir wollen aus solchem Most einen haltbaren und trinkbaren Wein machen, so können wir uns nicht anders helfen, als dass wir den in zu geringer Menge vorhandenen Zucker durch Zucker derselben Art ergänzen. Bei der Bierbereitung haben wir es aber ganz in unserer Hand, auch bei Verarbeitung minderwerthigen Malzes, in der Würze jenen Zuckergehalt zu erzielen, den wir haben wollen oder der zur Erreichung des gewünschten Alkoholgehaltes nothwendig ist; wir brauchen nur mehr Malz zu nehmen, oder wir können durch die Art der Malzung und Brauführung eine ein-

seitige Steigerung des Zuckergehaltes in der Würze bewirken. An und für sich liegt also bei der Bierbereitung die Nothwendigkeit nicht vor, in gewissen Fällen einen Zuckerzusatz vorzunehmen. — Sehen wir von allen anderen weiteren Veränderungen auch ab, und berücksichtigen, dass an Stelle eines Theiles von angenehm schmeckenden und riechenden Stoffen der Malzwürze, welche den Charakter des Bieres als Genussmittel mitbedingen, andere schlecht schmeckende Stoffe treten, nämlich die specifischen „kratzig“ und bitterlich schmeckenden Stoffe des Stärkezuckers, so haben wir allen Grund, die Anwendung des gewöhnlichen Stärkezuckers als Malzsurrogat in das Kapitel der Bierfälschung einzureihen. Dieses Absatzgebiet wird den Stärkezuckerfabrikanten voraussichtlich auch bald verloren gehen, wenn sie kein reines Produkt liefern.

Man kann, wenn man 1 Th. wasserfreier Stärke mit 4,5 Th. 0,5procentiger Schwefelsäure bei 1 Atmosphäre Ueberdruck erhitzt, einen Zucker von 90 Proc. Reinheit erhalten; dieser Verzuckerungsgrad ist nach 4,5stündiger Erhitzung erreicht, ohne dass kürzere oder längere Erhitzung eine Steigerung des Reinheitsquotienten bewirken kann. Wendet man die doppelte Menge 0,5procentiger Schwefelsäure an, also auf 1 Th. Stärke 9 Th. der Flüssigkeit, so erzielt man einen Reinheitsquotienten von 95 bis 96. Im letzteren Falle wird die erheblich bessere Verzuckerung nicht durch die Anwendung der doppelten Menge an Schwefelsäure bewirkt; denn bei Anwendung von 4,5 Th. 1procentiger Säure, also der gleichen Säuremenge aber der halben Wassermenge, lässt sich kein höherer Verzuckerungsgrad als der von 90 erreichen; dieser jedoch in kürzerer Zeit (vgl. J. 1880. 540. 1883. 673). — Es soll dieser Hinweis dazu dienen, auf die Hauptursache der mangelhaften Verzuckerung nach jetziger Arbeitsweise aufmerksam zu machen: die zu hohe Concentration. Ist denn der Vortheil wirklich so gross, wenn man eine 40procentige Zuckerlösung einzudampfen hat? und wäre der Vortheil nicht vielleicht grösser, wenn man statt einer 40procentigen Zuckerlösung mit einem Reinheitsquotienten von 75 Proc. eine 20procentige Lösung mit dem Reinheitsquotienten von 90 Proc. einzudampfen hätte? Man denke doch an die Rübenzuckerfabriken, welche 7 bis 8procentige Zuckerlösungen einzudampfen haben. Das Arbeiten in mässiger concentrirter Lösung wird nicht umgangen werden können, wenn man reinere Produkte erzielen will, und eine jener Reformen sein, die man nicht wird von der Hand weisen können. — Man weiss ferner längst, dass die Verzuckerung bei höheren Temperaturen als dem Siedepunkte der Lösungen in offenen Gefässen rascher vor sich geht, dass weniger Schwefelsäure erforderlich ist, dass die Säfte heller bleiben, nichts destoweniger aber finden wir fast überall in den Fabriken noch die offenen hölzernen Kochfässer, anstatt geschlossener Hochdruckdämpfer. Diese Thatsache ist um so bezeichnender, als doch heutzutage kaum noch eine Brennerei von mittlerer Grösse existirt, welche nicht mit einem Hochdruckdämpfer arbeitet. Es wird also die Einführung geschlossener

Verzuckerungsgefässe, welche unter Druck zu arbeiten gestatten, als eine weitere wichtige Reform für den Betrieb der Stärkezuckerfabrikation zu fordern sein. — Da es nun aber nicht möglich ist, die Stärke geradeauf in Zucker zu verwandeln, also reinen Stärkezucker direkt herzustellen, so wird es sich darum handeln, die dextrinartigen Stoffe oder den Nichtzucker vom Zucker zu trennen und so reinen Traubenzucker einerseits zu gewinnen und andererseits die dextrinartigen Stoffe, was am besten durch Krystallisation geschieht (vgl. J. 1882. 687). Diese ermöglicht die Herstellung eines vollkommen reinen Traubenzuckers auf dem Wege der Syrup- oder Melasseabscheidung und die Herstellung eines Produktes, welches das krystallinische Gefüge und Ansehen des Rohrzuckers besitzt. Die Herstellung eines vollkommen reinen Produktes ist die Hauptsache; nur dieses kann sich dauernd ein grosses Absatzgebiet sichern; dadurch, dass wir dem reinen Produkt krystallinisches Gefüge, also das Ansehen des jetzigen Consumzuckers verleihen, wird es aber erst zu dem, was man unter Zucker als Gebrauchsartikel versteht.

Nach J. H. Ross in Buffalo (D. R. P. Nr. 29124) wird zur Herstellung von krystallisirtem Traubenzuckerhydrat eine wässrige Lösung von Traubenzucker von 41 bis 42° B. aus der Vacuumpfanne in einem mit Rührwerk und Heiz- bezieh. Kühlschlange versehenen Gefässe bis etwa 18° abgekühlt. Während des Abkühlens setzt man der Lösung 1 bis 1,5 Proc. krystallisirten Traubenzucker oder eine starke Lösung von altem Traubenzucker zu, und zwar unter stetem Umrühren, damit sich der Zusatz gut mit der Lösung verbinde. Die Masse wird dann von neuem unter stetem Umrühren auf ungefähr 65° erhitzt, wobei der beinahe fest gewordene Traubenzucker schmilzt und gleichzeitig ein beträchtlicher Theil des in demselben enthaltenen Wassers aus demselben ausgetrieben wird. Die heisse Flüssigkeit wird alsdann in Pfannen abgezogen, in welchen man dieselbe abkühlen und krystallisiren lässt. — Diese Pfannen sind am besten mit einem durchlöcherten Boden zu versehen, dessen Oeffnungen aber verschlossen werden können. Der Verschluss geschieht entweder durch Holzpflöcke oder aber besser durch einen zweiten durchlöcherten Boden, der sich derart verschieben lässt, dass entweder die Oeffnungen beider Böden zusammenfallen oder aber die Oeffnungen des einen Bodens von den vollen Stellen des anderen verdeckt werden. Die Temperatur des Raumes, in welchem diese Pfannen stehen, wird auf 18 bis 20° gehalten. Nach 3 oder 4 Tagen ruhigen Stehens ist ein grosser Theil des in den Pfannen enthaltenen Zuckers krystallisirt. Nunmehr werden die Löcher in dem Boden der Pfannen geöffnet, so dass die zurückgebliebene Flüssigkeit von den Krystallen ablaufen kann. Diese Flüssigkeit besteht aus einer wässerigen Lösung von Dextrin, unkrystallisirbarem Traubenzucker und anderen flüssigen oder löslichen Stoffen. Damit alle Flüssigkeit von dem am Boden und an den Seiten abgesetzten Krystallen entfernt werde, kehrt man die Pfannen um und belässt sie in dieser Stellung,

bis die Flüssigkeit vollständig abgeflossen ist. Die Flüssigkeit, welche nach der Krystallisation zurückbleibt, wird in Behälter gefüllt, soweit dies geht in Traubenzuckerlösung übergeführt, filtrirt, concentrirt und zu verkäuflichem Traubenzucker verarbeitet. Diese Flüssigkeit enthält alle bitteren Bestandtheile der ursprünglichen Traubenzuckerlösung.

A. Kayler in Buffalo (Amer. P. Nr. 304 108) macht den eigenthümlichen Vorschlag, bei der Herstellung des Stärkezuckers die Säure durch Schwefelcalcium zu neutralisiren, den Schwefelwasserstoff aber durch einen Luftstrom auszutreiben.

A. C. Landry[1]) will zur Verzuckerung der Stärke gasförmige Chlorsäure und Ueberchlorsäure verwenden.

Nach dem Berichte einer Commission der amerikanischen Nationalakademie, G. F. Barker u. A.[2]) sind in den Vereinigten Staaten 29 Stärkezuckerfabriken im Betriebe, welche Maisstärke mit Schwefelsäure, seltener mit Oxalsäure verzuckern. Die Produkte haben folgende Zusammensetzung:

	Syrup		Fester Traubenzucker	
Dextrose	34,3 bis	42,8	72,0 bis	73,4
Maltose	0	19,3	0	3,6
Dextrin	29,8	45,3	4,2	9,1
Wasser	14,2	22,6	14,0	17,6
Asche	0,32	1,06	0,34	0,75

Der Gährungsrückstand des Maiszuckers ist unschädlich (vgl. J. 1881. 583).

B. Haas[3]) hat vergleichende Zuckerbestimmungen nach dem Fehling'schen, Sachsse'schen und polarimetrischen Verfahren in 3 Proben gewöhnlichem Traubenzucker (I bis III), im Kartoffelsyrup (IV) und dem daraus abgeschiedenen festen Traubenzucker (V) ausgeführt:

	I	II	III	IV	V
Fehling . . .	86,75	71,14	54,60	35,21	38,36
Sachsse	86,67	78,08	64,04	35,62	48,16
Polarisation . .	92,45	100,00	96,78	146,74	192,18

Damit wird bestätigt, dass die Polarisation für solche Zucker unbrauchbare Resultate gibt. Die Erscheinung, dass die Sachsse'sche Quecksilberlösung scheinbar mehr Zucker gibt als die Fehling'sche Lösung, deutet darauf hin, dass gewöhnlicher Traubenzucker zuweilen Stoffe enthält, welche zwar die alkalische Quecksilberlösung, nicht aber die Kupferlösung reduciren (vgl. J. 1880. 611).

Nach Versuchen von B. Tollens[4]) ist die specifische Drehung der wasserfreien Dextrose:

$$(\alpha) D = 52{,}50^0 + 0{,}018796\, P + 0{,}00051683\, P^2.$$

1) Scient. Americ. 49 S. 47.
2) Chem. News 50 S. 196; Americ. Chem. Rev. 3 S. 301.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1883 S. 115.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2234.

Hieraus folgt dann die berichtigte Formel für Dextrosehydrat:

$$(\alpha)\ D = 47{,}73^0 + 0{,}015534\ P + 0{,}0003883\ P^2.$$

Diese Formeln haben Geltung für alle Concentrationen von 1 bis 100 Proc. und ein Anwachsen der specifischen Drehung in 1 bis 2procentigen Lösungen, d. h. ein Wiederansteigen der Curve bei grosser Verdünnung findet nicht statt. Die Drehung einer 100procentigen Lösung von Dextrose, d. h. der wasserfreien Substanz, berechnet sich hiernach zu 59,508°.

E. Sieben[1]) untersuchte die Zusammensetzung des Stärkezuckersyrups. Die maassanalytische Bestimmung mit Fehling'scher Lösung nach Soxhlet (vgl. J. 1880. 618) ergab 36,15 Proc., wenn 2 Minuten, und 39,64 Proc., wenn 4 Minuten gekocht wurde, die gewichtsanalytische Bestimmung nach Allihn (vgl. J. 1882. 691) lieferte nur 36,15 Proc. Traubenzucker. Zur Bestimmung des Dextrins, bezieh. der nicht zuckerartigen Stärkeumwandlungsprodukte wurde Syruplösung unter Zusatz von Salzsäure nach dem Verfahren von R. Sachsse (vgl. J. 1878. 758) erhitzt, um die vollständige Verwandlung der genannten Verbindungen in Traubenzucker herbeizuführen und in der erhaltenen neutralisirten, nahezu 1procentigen Traubenzuckerlösung, der Traubenzucker gleichfalls durch Titriren mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Von der auf letztere Weise gefundenen Traubenzuckermenge kam diejenige in Abrechnung, welche im ursprünglichen Syrup gefunden war; der Rest mit 0,9 multiplicirt, ergab die Menge des Dextrins nach der üblichen Annahme, dass 90 Th. Dextrin (ebenso auch Stärke) in 100 Th. Traubenzucker übergehen. Gefunden wurden so 43,92 Proc. Dextrin, ferner durch Trocknen und Veraschen 20,1 Proc. Wasser und 0,3 Proc. Asche. Weitere Versuche ergaben, dass bei der Gährung des Syrups mit Hefe mehr Alkohol entsteht, als dem Traubenzuckergehalt des Syrups nach der Titrirung mit Fehling'scher Lösung entspricht. Aus 100 Grm. Stärkezuckersyrup hätten, nach genanntem Traubenzuckergehalt, 16,99 Grm. Alkohol entstehen sollen, während nach 2tägiger Gährung im Mittel zweier Versuche 19,16 Grm. Alkohol gebildet wurden. Im Syrup ist also neben schnell und leicht vergährendem Zucker eine Substanz enthalten, welche weniger leicht gährungsfähig ist und Alkohol liefert. Die nach 2 Tagen gebildete Alkoholmenge kann deshalb, wenn nicht etwa die Gährung letztgenannter Stoffe erst nach beendigter Vergährung des Zuckers eintritt, um etwas zu hoch erscheinen, doch in keinem Falle mehr, als der am 3. und 4. Tage gebildeten Alkoholmenge entspricht. In 5 gegenüber 2 Tagen wurden aus 100 Grm. Syrup um 1,75 Grm. Alkohol mehr gebildet, täglich also 0,58 Grm. und in 2 Tagen 1,16 Grm., welch' letztere Menge dem in 2 Tagen vergohrenen Nichtzucker höchstens angehören konnte. Die aus Zucker gebildete Alkoholmenge muss daher mindestens 18,0 Grm. betragen haben, welche auf Traubenzucker berechnet ($^{18}/_{47}$) einem Traubenzucker-

---

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 837.

gehalt des Syrups von 38,3 Proc. entsprechen würde. — Bei andauernder Gährung nimmt die Menge des Nichtzuckers täglich ziemlich gleichmässig ab. Derselbe reducirt Fehling'sche Lösung; 100 Grm. Gährrückstand reduciren in 5proc. Lösung ebenso stark als 20,12 Grm. Traubenzucker in 1proc. Lösung. Nimmt man wie bisher an, dass der Nichtzucker aus Dextrin oder einer Substanz von der Zusammensetzung des letzteren besteht, welche bei der Behandlung mit Salzsäure nach dem Sachsse'schen Verfahren geradeauf in Traubenzucker verwandelt wird, so dass 90 Th. desselben 100 Th. Traubenzucker liefern, und dass dieser $^1/_5$ des Reductionsvermögens des Traubenzuckers besitzt, so lässt sich der Traubenzucker- und Dextringehalt des Stärkezuckersyrups zu 29,7 Proc. Traubenzucker und 49,7 Proc. Dextrin berechnen. Der Gährungsversuch ergibt aber, dass dann neben Traubenzucker noch ein ähnlicher Stoff vorhanden ist, und dieses kann, entgegen den Angaben Salomon's (vgl. J. 1883. 674) nur Maltose sein. — Das Verfahren von Wiley (vgl. J. 1883. 692) ist zur Nachweisung der Maltose unbrauchbar, da die Fehling'sche Lösung durch das Dextrin des Stärkezuckers ebenfalls reducirt und dadurch der Zucker zu hoch gefunden wird. Ferner ist das Drehungsvermögen jenes Stoffes, welcher nach dem Erhitzen mit alkalischer Cyanquecksilberlösung übrig bleibt, ebensowenig bekannt, als das jener dextrinartigen Stoffe, welche im Stärkezuckersyrup enthalten sind. — Nach ferneren Versuchen reducirt der Gährrückstand des Stärkezuckersyrups die Fehling'sche Lösung um so schwächer, je grösser der angewandte Kupferüberschuss ist, und das Reductionsvermögen vermindert sich bei steigendem Kupferüberschuss noch weiter, wenn die überschüssig wirkende Kupferlösung verdünnt ist. Man ersieht hieraus sofort, dass die beobachtete Unabhängigkeit des Reductionsvermögens des Syrups vom Kupferüberschuss nicht auf Rechnung eines geringen Traubenzucker- und grossen Maltosegehaltes, sondern auf das eigenthümliche Verhalten der anwesenden dextrinartigen Stoffe zurückzuführen ist, welche sich bei Vergrösserung des Kupferüberschusses umgekehrt wie Traubenzucker verhalten und dass die scheinbare Unabhängigkeit des Reductionsvermögens der Syruplösung von der Grösse des Kupferüberschusses die Folge einer stattgehabten Ausgleichung ist. Dies Ergebniss beweist aber auch, dass die von Allihn für reinen Traubenzucker ausgearbeitete Methode nicht ohne Weiteres in allen Fällen angewendet werden darf. Sie darf, ganz abgesehen davon, dass die Bestimmung des Reductionsvermögens für alkalische Kupferlösung für diesen Zweck überhaupt unzulänglich ist, keine Anwendung finden für Ermittelung des Traubenzuckergehaltes im Stärkezuckersyrup, im käuflichen gewöhnlichen Stärkezucker, sowie überhaupt in Lösungen, welche durch Einwirkung von Säuren auf Stärke entstanden sind und neben Traubenzucker noch andere Umwandlungsprodukte der Stärke enthalten. Das Titriren solcher Lösungen nach dem Soxhlet'schen Verfahren wird die verhältnissmässig richtigsten [illegible] erlangen lassen, weil bei dieser Methode die Abhängigkeit

des Reductionsvermögens von der Grösse des Kupferüberschusses ausgegeschlossen wird.

Es wurden nun Versuche mit der von Barföd angegebenen sauren Kupferacetatlösung ausgeführt, auf welche Maltose nicht einwirkt. Eine Lösung des käuflichen Salzes (1 : 15) enthielt 16,13 Grm. Kupfer und 26,5 Grm. Essigsäureanhydrid im Liter, also 0,57 Grm. Säure mehr als neutrales Salz. Von dieser Kupferlösung wurde ein Theil soweit verdünnt (1000 Kubikcentim. zu 1017 Kubikcentim.), dass die erhaltene Lösung genau Halbnormal war, also im Liter enthielt: 15,86 Grm. Kupfer und ausserdem 0,56 Grm. Essigsäureanhydrid mehr, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich war (I); eine zweite Probe wurde mit soviel titrirter Essigsäure und Wasser verdünnt, dass die Lösung genau Halbnormal war und im Liter 3 Grm. freie Essigsäure (Anhydrid) enthielt (II). Es wurde nun festgestellt, wie viel Kupferoxydul durch verschiedene Mengen Traubenzucker unter sonst ganz gleichen Verhältnissen der Concentration, Temperatur und Dauer der Einwirkung aus den genannten Kupferlösungen abgeschieden wurden. Die Gemische von Kupfer- und Zuckerlösung wurden in Medicingläser von solcher Grösse gefüllt, dass die Flaschen nahezu voll waren, die Flaschen dann mit Kautschukstöpseln verschlossen und bis zum Halse untergetaucht, in das Wasserbad von constanter Temperatur gestellt. Zum Schluss des Versuches wurden die Flaschen rasch abgekühlt und in Wasser von 17,5 Proc. zur Erreichung der Messtemperatur eingestellt. Von dem ausgeschiedenen Kupferoxydul liess sich die über demselben stehende Lösung blank abziehen und in einem gemessenen Theile derselben der unzersetzte Kupferrest bestimmen. Der Unterschied zwischen dem ursprünglichen und schliesslichen Gehalt der Lösung an Kupfer ergab die Menge des reducirten Kupfers. Zur Anwendung kamen immer 100 Kubikcentim. der Kupferlösung, welche mit 50 Kubikcentim. oder in einer anderen Versuchsreihe mit 10 Kubikcentim. der Zuckerlösung versetzt wurden. Nach beendigter Reduction wurden 75 Kubikcentim. bezieh. 50 Kubikcentim. der klaren Flüssigkeit, in welcher bei Zimmertemperatur auch nach eintägigem Stehen keine Spur weiterer Reduction stattfand, mit 45 Kubikcentim. Seignettesalznatronlauge und 40 Kubikcentim. 1proc. Traubenzuckerlösung, letztere also immer im Ueberschuss, gekocht und das so vollständig abgeschiedene Kupferoxydul als metallisches Kupfer gewogen. — Aus der grossen Anzahl von Versuchsreihen, so wie aus nach verschiedenen Richtungen ausgeführten Einzelversuchen ergab sich, dass bei 40° nach längerem als 3tägigem Stehen die Ausscheidung von Kupferoxydul nur mehr in geringem Grade zunimmt, dass bei 45° schon nach 2tägigem Stehen der grösste Theil des Kupferoxyduls abgeschieden ist, dass aus verdünnter Kupferlösung bedeutend weniger Kupferoxyd reducirt wird als aus einer concentrirteren und dass aus der Kupferlösung um so weniger Kupferoxydul niedergeschlagen wird, je grösser unter sonst gleichen Umständen deren Gehalt an freier Essigsäure ist. Diese verschiedenen Einflüsse machen sich in verhältnissmässig starkem Maasse

geltend, so dass die Ermittelung unbekannter Traubenzuckermengen aus dem Reductionsvermögen für eine Lösung von essigsaurem Kupfer, durch Vergleich mit jenem von bekanntem Traubenzuckergehalt nur statthaft erscheint, wenn die Reductionsvorgänge unter ganz genau den gleichen Umständen sich vollziehen.

12 Medicinflaschen von etwa 120 Kubikcentim. Inhalt wurden mit je 100 Kubikcentim. Kupferlösung Nr. I und 10 Kubikcentim. Traubenzucker- bez. Stärkezuckersyruplösung gefüllt und verstöpselt zwei Tage auf 45° erhalten. In je 50 Kubikcentim. der Flüssigkeit wurde der Kupfergehalt bestimmt.

Traubenzucker angewandt Grm.	Kupfer gewogen Grm.	Kupfer in Lösung Grm.	Kupfer reducirt Grm.	
0,05	0,678	1,4916	0,0944	
0,10	0,594	1,3068	0,2792	
0,15	0,532	1,1704	0,4156	
0,20	0,496	1,0912	0,4942	
0,25	0,468	1,0296	0,5564	
0,30	0,443	0,9746	0,6114	
0,35	0,427	0,9394	0,6466	
0,40	0,407	0,8954	0,6906	
0,45	0,395	0,8690	0,7170	
0,50	0,387	0,8514	0,7346	
Stärkezuckersyrup				Traubenzucker
0,46	0,593	1,3046	0,2814	= 0,1003 Grm. = 21,80 Proc.
2,30	0,388	0,8536	0,7324	= 0,4972 „ = 21,61 „

0,5 Grm. Maltose und 0,5 Grm. Gährrückstand gaben unter denselben Bedingungen keine Spur einer Reduction.

Wie vorige Versuchsreihe nur unter Anwendung der Kupferlösung Nr. II. (15,86 Grm. Kupfer im Liter und 3 Grm. freies Essigsäureanhydrid).

Traubenzucker angewandt Grm.	Kupfer gewogen Grm.	Kupfer in Lösung Grm.	Kupfer reducirt Grm.	
0,05	0,657	1,4454	0,1406	
0,10	0,610	1,3420	0,2440	
0,15	0,568	1,2496	0,3364	
0,20	0,535	1,1770	0,4090	
0,25	0,514	1,1308	0,4558	
0,30	0,490	1,0780	0,5080	
0,35	0,480	1,0560	0,5300	
0,40	0,467	1,0274	0,5586	
0,45	0,455	1,0010	0,5850	
0,50	0,444	0,9768	0,6092	
Stärkezuckersyrup				Traubenzucker
1,4	0,489	1,0758	0,5102	= 0,3013 Grm. = 21,52 Proc.
1,8	0,470	1,0340	0,5520	= 0,3952 „ = 21,95 „

0,5 Grm. Maltose und 0,5 Grm. Gährrückstand liessen unter denselben Bepingungen keine Spur einer Reduction erkennen.

Das Reductionsvermögen des Traubenzuckers gegen essigsaure Kupferlösung wird somit ungemein stark durch die Grösse des Kupferüberschusses beeinflusst, um so stärker, je grösser die Menge der Kupferlösung im Verhältniss zur angewandten Zuckermenge ist; so reducirten z. B. 100 Th. Traubenzucker in einer Versuchsreihe, wenn 0,1 Grm.

Traubenzucker angewendet wurde, 228 Th. Kupfer, während wenn 1 Grm. Traubenzucker unter sonst gleichen Umständen auf die gleiche Kupfermenge einwirkte, 66,8 Th. Kupfer reducirt wurden. Es empfiehlt sich deshalb unter Beibehaltung der hier eingehaltenen Bestimmungen 0,2 bis 0,5 Grm. Traubenzucker anzuwenden; bei geringeren Mengen fallen die Unterschiede zwischen Zucker und reducirtem Kupfer zu schroff ab, und bei grösseren Mengen werden, absolut, zu geringe Differenzen erhalten. Von der Ausarbeitung einer Tabelle, welche ein- für allemal gültig, in der Weise wie die von Allihn zu benützen wäre, musste Abstand genommen werden, weil die Forderung einer ganz bestimmten Acidität der Kupferlösung sich kaum erfüllen lassen wird und weil die Einhaltung ein und derselben Temperatur bei verschiedenen Versuchen Schwierigkeiten bietet, welche die Richtigkeit der Versuche sehr in Frage stellen können. Man wird deshalb in den erwähnten Fällen Gemische von Zucker, welche die essigsaure Kupferlösung reduciren, mit Substanzen, welche nicht reducirend auf diese wirken, gleichzeitig aber auch die Zusammensetzung (Acidität) und das Verhalten der Kupferacetatlösung in der Wärme nicht ändern, wohl oder übel in der Weise wie hier vorgegangen auf den Gehalt an reducirendem Zucker untersuchen müssen; man wird sich aber, wenn der Gehalt an Traubenzucker u. dgl. annähernd bekannt ist, mit einer geringeren Anzahl von Vergleichsproben begnügen können. Ist z. B. der Zuckergehalt bis auf 50 Proc. bekannt, so werden 6 Vergleichsproben zusammengebracht mit 0,25, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50 Grm. reinem Zucker und eine Probe mit der zu untersuchenden Substanz genügen, welche zwischen 0,25 und 0,50 Grm. von der betreffenden Zuckerart enthält. Man hat dann allerdings 7 Zuckerbestimmungen anstatt einer zu machen, erfährt aber sicher den Gehalt einer Substanz an einer bestimmten Zuckerart, welche zu ermitteln auf irgend eine andere Art mit unseren bisherigen Hülfsmitteln nicht möglich war. Nach den hier mitgetheilten Versuchen wurden im Stärkezuckersyrup im Mittel 21,72 Proc. Traubenzucker gefunden. Dieses Resultat muss richtig sein. Früher wurde gefunden Traubenzucker im Stärkezuckersyrup:

durch Titriren mit Fehling'scher Lösung (bei 4 Minuten langem Kochen) ohne Correction für das Reductionsvermögen der dextrinartigen Körper	39,64 Proc.
Bestimmt nach Allihn	38,77 „
Aus dem durch Gährung gewonnenen Alkohol von 18 Grm. (nach Abzug der aus Dextrin gebildeten Menge) berechnet . . .	38,30 „

Man könnte also eine befriedigende Uebereinstimmung in den Resultaten nach Allihn und nach der Gährungsmethode erblicken und beispielsweise hierin eine Bestätigung der Angaben von Allihn, Salomon und Schultze finden, dass die Allihn'sche Methode der Traubenzuckerbestimmung für Gemische von Traubenzucker und anderen Stärkeumwandlungsprodukten sehr gut geeignet sei. Oder man könnte in Rücksicht auf den Genauigkeitsgrad der Zuckerbestimmung durch Gährung auch dem Titriren mit Fehling'scher Lösung das

48*

Wort reden, wenn man bei letzterem Verfahren eine für reine Traubenzuckerlösungen ja unwesentliche längere Erhitzungsdauer anwendet und die bisher bestrittene Vergährbarkeit des Dextrins (Dextrin durch Säureeinwirkung entstanden) ausser Acht lässt, in welch' letzterem Falle sich ein Traubenzuckergehalt von 40,71 Proc. gegenüber dem durch Titriren zu 39,64 Proc. ermittelten berechnen würde. Trotz der nicht bedeutenden Unterschiede in den Resultaten der Traubenzuckerbestimmung, welche nach 2 auf ganz verschiedenen Principien beruhenden Methoden gefunden wurden, war der ermittelte Gehalt aber doch um ein Bedeutendes unrichtig, er wurde um fast das Doppelte zu hoch gefunden! — Stärkezuckersyrup als ein Gemenge von Traubenzucker mit anderen Stärkeumwandlungsprodukten verhält sich zu Fehling'scher Lösung (Erhitzungsdauer, Kupferüberschuss, Verdünnungsgrad) ganz anders, als reiner Traubenzucker, den dextrinartigen Stoffen kommt ein ziemlich bedeutendes Reductionsvermögen zu, dessen Berücksichtigung den scheinbaren Traubenzuckergehalt um ein Bedeutendes, in unserem Falle von 39,64 auf 29,70, also um 25 Proc. der Gesammtmenge herabdrückt. Es konnte aber auch das mit Anbringung dieser an und für sich ganz berechtigten Correctur erhaltene Resultat nicht richtig sein, weil aus der Alkoholmenge, welche aus Zucker entstanden ist, sich ein Traubenzuckergehalt berechnet, der um 28 Proc. höher ist (38,3 gegenüber 29,7 Proc.). Der schliesslich gefundene Gehalt nach einer neuen Methode, welche das Reductionsvermögen des Traubenzuckers auf Kupferlösung nur allein zur Wirkung gelangen lässt, ist als der allein richtige zu betrachten; er ist 21,70 — gegen 29,70 — noch um 27 Proc. niedriger, als der durch Titriren mit Fehling'scher Lösung und Berücksichtigung des Reductionsvermögens des Dextrins gefundene, und um 43 Proc. geringer als jener, der durch den Gährversuch ermittelt war.

Der Vergleich des Reductionsvermögens mit dem Alkoholbildungsvermögen drängt also zu der Annahme, dass im Stärkezuckersyrup eine Substanz enthalten sein müsse, welche nahezu ebensoviel Alkohol zu bilden vermag, aber Fehling'sche Lösung schwächer reducirt als der Traubenzucker. Das Reductionsvermögen der in Rede stehenden Substanz, in Procenten von dem des Traubenzuckers ausgedrückt, ergibt sich aus folgender Rechnung:

Gehalt des Syrups an reducirendem Zucker, dabei die Reductionskraft der dextrinartigen Körper in Rechnung gezogen, als Traubenzucker ausgedrückt = ...	29,70 Proc.
Wirklicher Traubenzuckergehalt gefunden mit essigsaurer Kupferlösung = ...	21,70 „
Differenz	8,00 Proc.
Alkohol gebildet aus Zuckerarten von 100 Grm. Syrup	18,0 Grm.
Alkohol gebildet aus wirklich vorhandenem Traubenzucker in 100 Grm. Syrup (21,7 × 47) = ...	10,2 „
Alkohol gebildet aus einer anderen Zuckerart in 100 Grm. Syrup	7,8 Grm.

100 Th. wasserfreie Maltose lieferten nach dem Gährversuch 49,5 Th. Alkohol; 7,8 Grm. Alkohol entsprechen sonach 15,76 Grm.

Maltose, diese reducirten beim Titriren soviel Fehling'sche Lösung (unverdünnt) als 8,0 Grm. Traubenzucker, hatten sonach ein Reductionsvermögen von 50,7 Proc., während das Reductionsvermögen der Maltose nach Soxhlet 61 Proc. von dem des Traubenzuckers beträgt. Erscheint das Reductionsvermögen der im Stärkezuckersyrup neben Traubenzucker enthaltenen Zuckerart im Verhältniss zu deren Alkoholbildungsvermögen, nach dieser Richtung auch geringer als das der Maltose, so ist doch sicher, dass es dem der Maltose von allen Zuckerarten am nächsten steht.

Die Zusammensetzung des Stärkezuckersyrups, welche den meisten Anspruch auf Richtigkeit hat, würde sich demnach aus Folgendem ergeben:

In 100 Grm. Stärkezuckersyrup gefunden Traubenzucker mittels essigsaurem Kupfer	21,70 Grm.
Alkohol nach Abzug der aus dextrinartigen Stoffen gebildeten Menge	18,00 „
In 100 Grm. Stärkezuckersyrup gefunden Alkohol gebildet aus 21,70 Grm. Traubenzucker	10,20 „
In 100 Grm. Stärkezuckersyrup gefunden Alkohol aus Maltose	7,80 „
In 100 Grm. Stärkezuckersyrup gefunden Maltose, berechnet aus 7,8 Grm. Alkohol	15,80 „
In 100 Grm. Stärkezuckersyrup gefunden Traubenzucker entstanden aus sämmtlichen Stärkeumwandlungsprodukten durch Erhitzen mit Salzsäure	84,95 „
15,8 Grm. Maltose werden durch Erhitzen mit Salzsäure verwandelt in Traubenzucker (95 Maltose = 100 Traubenzucker)	16,63 „
Ursprünglich vorhandener Traubenzucker und Traubenzucker gebildet aus Maltose durch Erhitzen mit Salzsäure	38,33 „
Traubenzucker gebildet aus dextrinartigen Stoffen	46,62 „
Traubenzucker aus Dextrin, berechnet auf Dextrin nach dem Verhältniss von 100 : 90	41,96 „

Zusammensetzung des Stärkezuckersyrups:

Traubenzucker	21,70
Maltose	15,80
Dextrin	41,96
Wasser	20,10
Asche	0,30
	99,86

J. Habermann und Hönig[1]) fanden bei ihren Versuchen über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten (vgl. J. 1882. 788), dass Maltose vortheilhaft nach den Angaben von Herzfeld (J. 1882. 685) sich herstellen lässt. Das Kupferoxydhydrat wird durch die Maltose ausserordentlich rasch, namentlich in alkalischer Lösung reducirt; doch lassen sich auch hier insbesondere in neutraler Lösung drei Abschnitte bei dem Processe unterscheiden. In dem ersten, in welchem die Reduction des Kupferoxydhydrates etwas träge erfolgt, findet unzweifelhaft Inversion statt, wäh-

1) Monatsh. f. Chemie 1884 S. 208.

rend in dem zweiten und dritten die Erscheinungen in ähnlicher Weise wie beim Traubenzucker auftreten und es sind auch die Zersetzungsprodukte der Maltose in qualitativer, wie in quantitativer Beziehung dieselben, wie bei der Dextrose (vgl. J. 1883. 675).

Erhitzt man nach E. Fischer[1]) 1 Th. reine Dextrose mit 2 Th. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Th. essigsaurem Natrium und 20 Th. Wasser auf dem Wasserbade, so beginnt nach 10 bis 15 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln, deren Menge rasch zunimmt. Nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen betrug die Menge des Niederschlages 85 bis 90 Proc. der angewendeten Dextrose. War das benutzte Hydrazinsalz farblos, so ist auch dieser Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen chemisch rein. Das gleiche Produkt erhält man ebenso leicht und ebenso schön aus dem Traubenzucker des Handels oder dem Invertzucker. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich; von siedendem Alkohol wird dieselbe dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Aus der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung scheidet sie sich auf Zusatz von Wasser wieder in feinen gelben Nadeln ab. Dieselben schmelzen bei 204 bis 205° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Die Analyse dieser Phenylglukosazon genannten Verbindung führte zu der Formel $C_{18}H_{22}N_4O_4$. — Eine Lösung von 0,1 Grm. Dextrose in 50 Kubikcentim. Wasser mit 1 Grm. salzsaurem Phenylhydrazin und 2 Grm. Natriumacetat, auf dem Wasserbade erhitzt, färbte sich stark gelb und schied beim Abkühlen einen krystallinischen Niederschlag ab, welcher getrocknet bei 204° schmilzt. Diese Probe scheint in manchen Fällen zum Nachweise des Traubenzuckers sicherer zu sein als die Anwendung alkalischer Kupfer- oder Wismuthlösung; sie übertrifft ferner an Schärfe und Bequemlichkeit die sonst so vorzügliche Gährungsprobe. — Lävulose gibt dieselbe Verbindung, Galaktose eine sehr ähnliche, welche jedoch bei 182° schmilzt. Rohrzucker wird beim Erwärmen mit der Hydrazinlösung zum Theile invertirt und liefert dann ebenfalls Phenylglukosazon. — Beim Erhitzen von 1 Th. Milchzucker mit 1,5 Th. salzsaurem Phenylhydrazin, 2 Th. essigsaurem Natrium und 30 Th. Wasser färbt sich die Lösung bald rothgelb, scheidet aber keine Krystalle ab. Kühlt man nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen die klare Flüssigkeit, so krystallisirt das Laktosazon in feinen gelben Nadeln aus. Dieselben sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und können deshalb durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat das Laktosazon die Zusammensetzung $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Es schmilzt bei 200° unter Zersetzung. — Beim Erwärmen von 1 Th. Maltose mit 2 Th. salzsaurem Hydrazin, 3 Th. essigsaurem Natrium und 15 Th. Wasser entsteht bald eine gelbrothe Flüssigkeit. Nach $1^1/_2$ Stunden wurde die Operation unterbrochen. Aus der klaren Lösung schied sich beim Abkühlen das Phenylmaltosazon langsam in äusserst feinen gelben Nadeln ab. Der Krystallbrei wurde filtrirt, mit kaltem

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 579.



Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen sehr feinen Nadeln schmelzen bei 190 bis 191° zu einer braunen Flüssigkeit und haben die Zusammensetzung $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Trehalose scheint sich mit der Base überhaupt nicht zu verbinden.

C. Schmitt und A. Cobenzl[1]) untersuchten die Zusammensetzung des im käuflichen Stärkezucker enthaltenen unvergährbaren Stoffes. 5 Kilogrm. reinen Traubenzuckers, wie ihn die Firma Remy und Wahl in Neuwied in den Handel bringt, ward unter Zusatz von Hefe vergähren gelassen. Bei einer Temperatur von 18 bis 20° und einer Concentration von 20 Proc. der Lösung war die Gährung nach 5 bis 6 Tagen vollendet. Es wurde filtrirt, die vollkommen helle, fast farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbade möglichst stark eingedampft und der erhaltene Syrup noch warm in eine geräumige Flasche gebracht, mit einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol heftig durchgeschüttelt, wodurch der Syrup sehr zähe ward, sich aber mit dem Alkohol nicht mischte. Letzterer wurde abgegossen, durch neuen, absoluten Alkohol ersetzt und wiederum geschüttelt. Hat man dieses Abgiessen und Schütteln mit neuem Alkohol, welcher zugleich dem Syrup das Wasser und andere Beimengungen, wie noch unvergohrenen Zucker, organische Säuren u. s. w. entzieht, mehrmals wiederholt, so geht der ursprüngliche Syrup schliesslich in eine krümelige, gelblichgraue Masse über. Diese wird nun in eine grosse Reibschale gebracht und mit einem Pistill unter erneutem Zusatz von Alkohol, dem eine gleiche Menge wasserfreien Aethers zugesetzt worden, kräftig durchgeknetet und verrieben. Nach einiger Arbeit zerfällt die ganze Masse zu einem grauen Pulver. Von grosser Wichtigkeit ist, dass das Verfahren des Reibens nicht ausgesetzt werden darf, sowie auch möglichst rasches Arbeiten und thunlichste Vermeidung jeglichen Luftzutrittes sehr zu empfehlen ist, da sonst die Substanz durch Wiederanziehen von Wasser sofort wieder klebrig wird und in einen Syrup zerläuft. Der erhaltene Brei wird möglichst rasch an einer kräftigen Saugpumpe abgesaugt, zunächst mit Alkohol, dann mit Aether nachgewaschen und rasch unter einem Exsiccator mit frischer, concentrirter Schwefelsäure gebracht. Um die Verbindung rein weiss zu erhalten, wird sie in Wasser gelöst und in ungefähr 40procentiger Lösung mit viel frisch ausgeglühter, reiner Thierkohle anhaltend gekocht, hierauf wird filtrirt und bis zur starken Syrupdicke auf dem Wasserbad eingedampft. Diese Lösung von lichtweingelber Farbe wird noch warm in ganz dünnem Strahl in einen grossen Ueberschuss eines Gemisches gleicher Theile wasserfreien Alkohols und Aethers im ungefähren Verhältnisse von 1 Th. Syrup zu mindestens 50 Th. Gemisch unter kräftigem Schütteln gegossen. Es gelingt auf diese Art, die neue Verbindung als ganz feines, rein weisses Pulver zu erhalten, welches sich schnell zu Boden setzt, dann rasch abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet wird. Das so erhaltene

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1000 und 2456.

Gallisin ist amorph, sehr hygroscopisch, unlöslich in wasserfreien Aether und Chloroform, schwer in absolutem Alkohol, leichter in Methylalkohol. Es reagirt sauer, 0,1098 Grm. desselben reduciren soviel Fehling'sche Lösung als 0,05 Grm. Glucose; die Analyse führt zur Formel $C_{12}H_{24}O_{11}$. Bei der Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren oder Oxalsäure im Wasserbade geht das Gallisin in Traubenzucker über. Gallisin mit neuer frischer Hefe in wässriger Lösung versetzt, gährt nicht (vgl. jedoch S. 752), ebenso mit Käseferment; bleibt jedoch Gallisin in verdünnter, rein wässriger Lösung stehen, so zersetzt es sich bald unter lebhafter Schimmelpilzbildung. — In der folgenden Tabelle bezeichnet:

a die Menge Gallisin auf 100 Kubikcentim. Lösung,
a_1 die Menge Gallisin auf 100 Grm. Lösung,
p das specifische Gewicht der Lösungen,
q die Menge Wasser in 100 Grm. Lösung,
α den Drehungswinkel der betreffenden Lösung,
$[\alpha]_D$ die nach der Formel $\frac{\alpha}{l d}$ berechnete jeweilige specifische Drehung, wo l die Rohrlänge in Decimetern und d die Menge Gallisin im Kubikcentimeter Lösung bedeutet.

a	a_1	p	q	α	$[\alpha]_D$
54,5808	45,8655	1,191805	54,1345	84,40	77,32
32,0335	29,3426	1,091723	70,6574	56,48	80,14
1,63882	1,6405	0,998959	98,3595	3,06	84,91

Somit $[\alpha]_D = 68,036 + 0,17148\, q$.

Das Verfahren, Gallisin und Traubenzucker vollkommen genau neben einander zu bestimmen, besteht darin, dass man mit einer weniger als einprocentigen Lösung des zu untersuchenden Stärkezuckers Fehling'sche Lösung titrirt und so feststellt, wie viel reducirende Substanz, Glucose und Gallisin im käuflichen Stärkezucker vorhanden ist, ausgedrückt natürlich durch Kubikcentimeter Fehling'scher Flüssigkeit. Eine zweite gewogene Menge Substanz lässt man, mit reiner Hefe angesetzt, möglichst vollständig vergähren, filtrirt und verdünnt zu einer, bei Annahme eines Gehaltes von 25 Proc. Gallisin im Stärkezucker, $^1/_2$procentigen Lösung. Mit dieser titrirt man wieder Fehling'sche Lösung und erhält auf diese Weise direkt den Gallisingehalt. Eine einfache Rechnung ergibt die Glucose. Man arbeitet am besten so, dass man ungefähr 20 Grm. des Untersuchungsmaterials zu einem kleinen Volumen löst und in zwei Theile theilt. Der eine Theil, 10 Grm., wird auf 1 Liter mit Wasser verdünnt und titrirt. Der andere Theil wird mit Hefe vergohren, auf 0,5 Liter verdünnt und mit Fehling'scher Flüssigkeit titrirt.

Sei A die gewogene Menge Substanz,
a die Zahl Kubikcentimeter Fehling'scher Lösung, verbraucht von $\frac{A}{2}$g ursprünglicher Substanz,
b die Zahl Kubikcentimeter, verbraucht von $\frac{A}{2}$ vergohrener Substanz.

Sei ferner vorausgesetzt, dass:

100 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung 1,09784 Grm. Gallisin
und 105,2 " " " 0,5 Grm. Glucose nach Soxhlet entsprechen, dann ist nach dem Ansatze $100:1,09784 = b:x$

$x = (b \,.\, 1,09784):100$ die Menge Gallisin in A:2 Substanz

und nach dem Ansatze $105,2 : 0,5 = (a-b) : y$

$y = [0,5\,(a-b)] : 105,2$ die Menge Glucose in A:2 Substanz

oder $(2 \times 1,09784\ b) : 100$ die Menge Gallisin in A

und $[2 \times 0,5\,(a-b)] : 105,2$ die Menge Glucose in A.

Nach dem Ansatze $A : \frac{2 \times 1,09784}{100}\, b = 100 : x_1$ ergibt sich

$$x_1 = 2,19568\ \frac{b}{A}\ \text{(I) als Procentgehalt an Gallisin,}$$

und nach dem Ansatze $A : (a-b) : 105,2 = 100 : y_1$

$$y_1 = \frac{100}{105,2} \cdot \frac{a-b}{A}\ \text{(II) als Procentgehalt an Glucose.}$$

Beispiel. 20 Grm. Stärkezucker auf 200 Kubikcentim. Lösung gebracht. 100 Kubikcentim. dieser Lösung zu 1 Liter mit Wasser verdünnt. 50 Kubikcentim. Fehling bedürfen zur Reduction 31,6 Kubikcentim. dieser Lösung, somit 1000 Kubikcentim., enthaltend 10 Grm. Substanz, 1582 Kubikcentim. Fehling. 100 Kubikcentim. der Stärkezuckerlösung wurden mit Hefe vergohren, filtrirt, auf 0,5 Liter verdünnt.

Berechneter Gesammtverbrauch auf 0,5 Liter ist 182 Kubikcentim. Fehling.

Es ist also $A = 20$, $a = 1582$, $b = 132$ und $\frac{b}{A} = \frac{182}{20} = 9,1$, $\frac{a-b}{A} = \frac{1400}{20} = 70$

und $9,1 \times 2,19563 = 19,98$ Proc. Gallisin, nach I,

$70 \times 100:105,2 = 70 \times 0,95057 = 66,54$ Proc. Glucose, nach II.

Zum Nachweise des Gallisins im Wein wurde ein gallisirter Wein verwendet, welcher aus rheinpfälzischen Trauben im Jahre 1873 unter Zusatz von Stärkezucker bereitet war und unter Anderem nach einer im November vergangenen Jahres ausgeführten Analyse in 100 Kubikcentim. in Grammen ausgedrückt enthielt:

Alkohol	8,8
Freie Säure = ($C_4H_6O_6$)	0,56
Extract	5,5
Mineralstoffe	0,22
Glycerin (unc.)	0,48
Weinstein	0,19

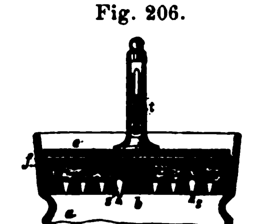
und im Wild'schen sowie im Lippich-Landolt'schen Polaristrobometer bei 220 Millim. Röhre nach dem Behandeln mit $^1/_{10}$ Volumen Bleiessig eine Rechtsdrehung von $8,33^0$ zeigte. Es wurde eine grosse Menge desselben in einer Schale auf dem Wasserbade eingedampft und der rothbraune sehr zähe Rückstand mehrmals in der Wärme mit viel gewöhnlichem Methylalkohol behandelt. Während durch Fällen der wässrigen Lösung des Rückstandes mit Aethylalkohol die Extractivstoffe mit in den Niederschlag gehen würden, gelingt es auf obige Art eine Lösung zu erhalten, die verhältnissmässig wenig Extractivstoffe enthält.

Dieselbe zunächst mit Thierkohle behandelt, gab auf Zusatz von viel absolutem Aethylalkohol eine weisse, flockige Fällung, die rasch abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann nochmals in sehr wenig Wasser gelöst wurde. Die erhaltene, fast ganz helle Lösung wird unter heftigem Schütteln in ein kaltes Gemisch gleicher Theile absoluten Alkohols und Aethers gegossen. Man erhält so eine rein weisse, pulvrige Fällung, die in jeder Weise die charakteristischen Eigenschaften des Gallisins zeigt. — Entsprechende Versuche ergaben, dass von einer direkten oder indirekten gesundheitsschädlichen Wirkung des Gallisins oder des damit behafteten Traubenzuckers nicht die Rede sein kann. Es ist demnach höchlichst zu bedauern, dass mehrfach Leute, welche Stärkezucker zum Gallisiren des Weines verwendet hatten, ohne damit ihre Abnehmer täuschen zu wollen, lediglich deshalb zu schweren Geldstrafen und theilweise Gefängniss verurtheilt wurden, weil sie fahrlässiger Weise gesundheitsschädliche Stoffe verkauft haben sollten (vergl. J. 1881. 835; 1882. 937).

2. Rübenzucker.

Der Keimapparat von Coldewe und Schönjahn in Braunschweig (D. R. P. Nr. 29009) besteht aus dem mit Wasser gefüllten Glasbehälter *a* (Fig. 206), der mit durchgehenden kegelförmigen Rillen versehenen Siebplatte *b* und den Abdeckungen *d* und *f* aus Filz oder anderem geeigneten Material bezw. der Metallplatte *e* mit Thermometer *t*.

Fig. 206.



Rübenbau. Die Werthprüfung des Rübensamens hat nach A. Sempotowski[1]) dadurch zu geschehen, dass man 5 Grm. desselben in einem mit gesiebter Gartenerde gefüllten Holzkasten bei 20° keimen lässt. 1 Grm. sehr guter Rübensamen gibt 81 bis 112 Keime, guter 55 bis 80, während ein Same mit weniger als 40 Keimen als schlecht zu bezeichnen ist.

Zur Prüfung der Keimfähigkeit des Rübensamens verwendet Märcker[2]) feuchten Sand. Er ist der Meinung, dass die procentische Keimfähigkeit absolut kein Maassstab für die Werthschätzung des Rübensamens ist. Wenn es einem Züchter gelingen sollte, einen Rübensamen zu züchten, welcher nicht Samenknäuel enthält, sondern nur einzelne Samenkörner, dann kann derselbe natürlich keine grössere Keimfähigkeit als 100 Proc. haben, und doch kann er ein ausgezeichneter Samen sein und für 1 Kilogrm. ausserordentlich viel Keime enthalten. Die einzig richtige Werthschätzung des Rübensamens beruht

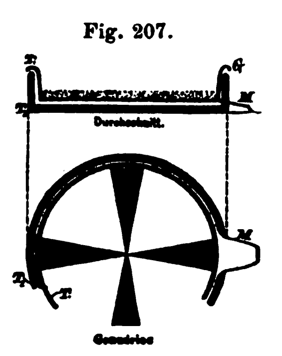
1) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 272 und 1280.
2) […]ift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 680.



daher auf der Bestimmung der Anzahl Keime, welche einem bestimmten Gewicht entsprechen, mag man dazu das Kilogramm nehmen, oder besser das Gramm. Rübensamen soll, wenn er sehr gut ist, 60 Keime enthalten, wenn er von mittelmässiger Beschaffenheit ist, aber wenigstens 50 Keime. Was unter 50 Keimen liegt, kann nicht mehr als gute Handelswaare bezeichnet werden; entschieden ist dann der Same verunglückt, schlecht eingekommen, durch Insektenfrass oder andere Einflüsse in seiner Keimfähigkeit gestört. Ferner soll 1 Grm. guter Samen 30 bis 35 keimende Knäuel geben, bei 25 ist er aber noch lieferungsfähig. — Auf der Versuchsstation in Halle wird die Untersuchung in folgender Weise ausgeführt:

Aus der Gesammtmenge der eingesandten Probe (bis 1 Kilogrm.) wird zunächst die grössere Mittelprobe nach dem Princip gezogen, dass aus dem flach ausgebreiteten Samenmaterial ein entsprechender Theil entnommen wird. Man schneidet zu dem Behufe in die ausgebreitete Fläche (am besten einen Kreis) eine Kreuzfigur in der nebenanstehenden Art hinein und entnimmt nur die Knäuel, welche innerhalb dieser Figur liegen, zur weiteren Mittelprobeziehung. Auf den Blechteller T_1 (Fig. 207), welcher in den Blechteller T_2 mit dem Ausgussmund M so eingeschachtelt ist, dass er den Boden des letzteren vollständig bedeckt und mittels des Griffs leicht emporgehoben werden kann, wird das Material langsam und gleichmässig über die ganze Fläche hin bis auf eine bestimmte Höhe aufgeschüttet und mit der Hand ohne in die innere Schicht einzugreifen, nur ganz oberflächlich geebnet. In den Blechteller T_1 ist die Kreuzfigur eingeschnitten. Wird dieser nun emporgehoben, so fallen die Knäuel durch diesen auf den unteren Teller 2. Mittels eines Spatels wird vorsichtig nachgeholfen und darauf gesehen, dass die complementäre Kreuzfigur der Knäuelmasse scharfkantig und geebnet zurückbleibt. Die durchgefallenen Knäuel, welche nun leicht mittels des Tellermundes herausgeschüttet werden können, bilden das Material zur engeren Mittelprobe, die nun mit einem ganz gleichen nur entsprechend kleineren Tellerpaar gezogen wird. Diese Probe gelangt in die Probeglasbüchsen, aus denen das Keimungs-, Gewichts- und Wasserbestimmungsmaterial entnommen wird. — Zur Entnahme der 2 × 100 Knäuel zur Bestimmung der Keimkraft wird die Büchse tüchtig und allseitig durchgeschüttelt und aus der Knäuelmenge mittels eines Hornlöffels das Keimungsmaterial herausgenommen. Nach jedem Löffel wird die Büchse von neuem durchgerührt. Um 2 × 200 Knäuel zu erhalten, sind 6 bis 10 Löffel nothwendig. Diese 200 Knäuel werden auf Glanzpapier ausgebreitet, so dass man eine Viereckfigur erhält, welche mittels eines Spatels in 9 Vierecke, jedes Viereck noch in 2 Theile ge-

Fig. 207.



theilt wird, die endlich in der durch die Figur 208 veranschaulichten Art für die je 100 Knäuel sortirt werden. — Die so erhaltenen 100 Knäuel werden behufs der Quellung in kleine Gläschen gethan. Es wird nur so viel destillirtes Wasser zugeschüttet, als eben nothwendig ist, die Knäuel zu durchtränken. Die Knäuel werden 6 Stunden dem Wasser ausgesetzt. — Als Keimbettmaterial dient ausgeglühter feiner Sand, der auf Teller (gewöhnliche nicht allzu flache porzellanene Essteller) so hoch aufgeschüttet wird, dass eben der obere Rand der Tellermulde erreicht wird. Nun wird gerade so viel Wasser zugeschüttet, dass der Sand sich beim Schütteln lose schwimmend bewegt. Mittels eines Siebes wird alsdann soviel Sand über die ganze Fläche aufgesiebt, dass der Sand steift. Wenn man den Teller neigt, rührt sich der Sand nicht und es fällt auch nichts ab; das überschüssige Wasser wird abgetropft, der Sand auf dem Tellerrand abgestrichen und das Keimbett ist fertig. Um Verzählungen zu vermeiden, wird der Sandkreis in 4 Quadranten getheilt und jeder Quadrant in nebenstehender Reihenfolge (Fig. 209) mit den Knäueln beschickt, so dass auf jeden Quadranten 25 Knäuel kommen. Um die Verdunstung zu verhindern, Lichtabschluss herzustellen und dergleichen wird jeder Teller mit einem Drahtnetz, dieses mit einer Glasplatte, diese endlich mit einem Teller bedeckt, dessen Rand die Mulde des Keimtellers eben berührt. Teller und Glasplatte sind hauptsächlich wichtig, weil ohne diese Last die Knäuel durch die wachsenden hypocotylen Glieder (die Knäuel werden nur leicht in den Sand gedrückt) emporgehoben, dadurch in veränderte ungünstige Feuchtigkeitsverhältnisse gebracht und damit in ihrer weiteren Keimkraft geschädigt werden. Mit diesen einfachen Vorsichtsmaassregeln wird aber auch erreicht, dass der Sand am 14. Tag dieselbe Feuchtigkeit zeigt, als am Tage der Beschickung. Während der ganzen 14tägigen Keimdauer wird kein Tropfen Wasser mehr verwendet. Die Teller werden sämmtlich auf ein Regal gestellt und der Keimtemperatur von 15 bis 17° ausgesetzt. — Zur Feststellung des Keimprocentsatzes werden die entwickelten Keime des Tellers am 5. Tag gezählt, am 7. Tag umgelegt, d. h. die Keime werden sämmtlich aus den Höhlen entfernt, gezählt und die Knäuel, welche Keime geliefert haben, in einen ganz nach der geschilderten Weise beschickten Teller umgelegt und dort der erneuerten Keimung überlassen, am 14. Tag werden die Keime, welche in beiden Tellern sich noch entwickelt haben, nochmals festgestellt und zu der bereits gefundenen Zahl gezählt. Gleichzeitig wird der Procentsatz jener im ersten Teller befindlichen Knäuel festgestellt, die gar nicht gekeimt haben. Beim Umlegen wird so der grosse Vortheil erreicht, dass

Fig. 208.

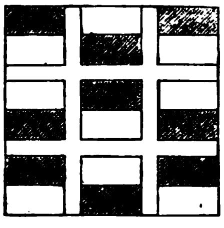
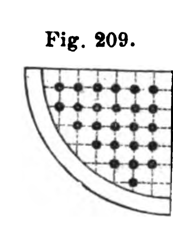


Fig. 209.



zum grössten Theil die Knäuel die Keime so entwickelt haben, dass sie mit den Wurzeln bereits im Sande stecken, so dass die Pflänzchen leicht mit der Pincette abgenommen werden können. Jeder Versuch wird doppelt ausgeführt; stimmen die Ergebnisse nicht bis auf 15 Proc., so wird der Versuch wiederholt. — Zur Gewichtsbestimmung werden 20 Grm. abgewogen und die Zahl der Knäuel gezählt. — Aus den 20 Grm. werden alle fremden Bestandtheile: Steine, fremde Samen, Blüthenstiele, Bracteen entfernt, gewogen und procentisch festgestellt. Aus der Büchse werden ferner 10 Grm. entnommen, gewogen, 4 Stunden lang im Trockenschrank bei 110° gehalten, gewogen und aus der Gewichtsdifferenz procentisch das Wasser festgestellt. — Bei der Feststellung der Keimzahl im Kilogramm, werden die fremden Bestandtheile mit berücksichtigt:

		Wasser Proc.	Fremde Bestandtheile Proc.	Keimkraft Proc.	Nicht gekeimt Proc.	Keime in Kilogramm	Keimende Knäuel in Kilogramm	Versuchsdifferenz Kkraft. Proc.	Versuchsdifferenz nicht gekeimt Proc.	
Grossknäulige Samenart	Min.	9,8	0,3	87	3	37748	18840	0	0	48 Samenproben
23 bis 45 000 Knäuel	Max.	17,7	4,5	290	53	79596	38042	36	14	
in 1 Kilogramm	Mittel	13,5	1,4	162	19	61672	31498	10	4	
Kleinknäulige Samenart	Min.	8,9	0,0	77	6	35399	21712	0	0	77 Samenproben
45 bis 103 000 Knäuel	Max.	17,3	8,8	198	54	117830	68466	31	15	
in 1 Kilogramm	Mittel	13,1	2,2	145	24	76441	41247	8	4	

M. Hollrung[1]) bestätigt, dass grössere Knäuel auch grössere Samen besitzen als kleinere. Zur Untersuchung gelangten Knauers Imperial verb. weiss. Um ein möglichst gleichmässiges Versuchsmaterial zu erhalten, wurden 2 Kilogrm. Samen durch drei Siebe mit 7, 6 und 5 Millim. Löcherweite in vier Grössen getrennt. Das Nähere ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Grösse	Gewicht in Gramm von 50 Knäueln	Gewicht in Gramm der Samen hieraus	Anzahl und Durchschnittsgew. der Samen	
I	2,311	0,575	173	3,3 Milligrm.
II	1,851	0,494	163	3,0
III	1,248	0,349	130	2,7
IV	0,689	0,194	88	2,2

Daraus ergibt sich, dass 1 Kilogrm. Knäuel von Grösse I 248,8 Grm. eigentlichen Samen, auf 75 800 Knäuel, 1 Kilogrm. von Grösse IV 281,6 Grm., auf 127 800 Samen vertheilt, enthält. Der Käufer von

1) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 1053.

1 Kilogrm. Rübensamen von Grösse IV erhält also 32,8 Grm. Saatmaterial mehr, als derjenige, welcher 1 Kilogrm. Runkelsamen von Grösse I kauft. Dieser Vortheil der kleinen Samen soll indessen nach Kudelka durch den Umstand, dass grössere Knäuel eine weit grössere „Keimungsenergie“ besitzen als kleine, aufgewogen werden und zwar deshalb, weil durch die grössere Keimungsenergie ein vorzüglicher Schutz gegen Insektenschaden, sowie stärkere Keimpflanzen, welche mehr Aussicht haben, eine stärkere Rübe zu geben, geschaffen werden. Wenn dem so wäre, so müsste man schliesslich doch den grossen Knäueln den Vorzug geben. Dem ist aber nicht so, mindestens nicht immer so. Wie es mit der grösseren Keimungsenergie grosser Knäuel steht, mag nachstehender aus einer Reihe von Versuchen mit gleichem Resultat herausgegriffener Versuch zeigen.

	Gewicht von 100 Knäueln	Anzahl der Keime nach 6 Tagen	14 Tagen	Summe der Keime
Ia	4,634 Grm.	85	153	238
Ib	4,710	201	90	291
IIa	3,524	241	33	274
IIb	3,600	279	45	264
IIIa	2,364	196	7	203
IIIb	2,456	189	7	196
IVa	1,423	120	9	129
IVb	1,455	134	4	138

Die „Keimungsenergie“ kleiner Knäuel hat sich also grösser gezeigt als die grosser Knäuel. Man soll daher beim Einkauf von Rübensamen kleinknäuliger Waare keinen geringeren Werth beilegen als grossknäuliger; nur sollten Knäuel, von denen 1000 Stück unter 14 Grm. wiegen, vor dem Verkauf bezw. Aussäen des Saatgutes ausgeschieden werden, was ja bei den jetzt gebauten vortrefflichen Reinigungsmaschinen eine leichte Aufgabe ist (vgl. J. 1882. 710).

Der Abfall des Zuckerrübensamens hat nach O. Beseler[1]) folgende Zusammensetzung:

Wasser	12,12
Eiweiss	11,06
Fett	3,80
Rohfaser	23,33
Asche	26,58
Stickstofffreie Extractstoffe	23,11
	100,00

Der Nährstoff ist daher ein sehr geringer, nur 11,0 Proc. Eiweiss und 23 Proc. stickstofffreie Extractstoffe und etwa vom Fett die Hälfte kann als Nährwerth gerechnet werden. Im Proteïngehalt würde danach dieser Abfall einem sehr guten Wiesenheu gleichkommen, im Gehalt an stickstofffreien Extractstoffen dagegen weit dahinter zurückbleiben (vgl. J. 1883. 690).

1) Magdeburger Zeit. 1884 Nr. 169.

Marek[1]) berichtet über die Arbeiten für die Anzucht einer zuckerreichen Rübe. Versuche ergaben, dass eine Futterrunkel auf 1 Hektar 22 Doppelcentner (2200 Kilogrm.) Zucker mehr gab als die beste Zuckerrübe:

Name der Varietät	Mittleres Gewicht einer Rübe in Gramm	Saft-Polarisation in Gewichts-Procent	Reinheitsquotient in Procent	Berechneter Ertrag auf 1 Hektar in Doppel-Ctr.	Werthzahl Zucker × Reinheitsquotient × Ertrag, getheilt durch 100 $\frac{Z \times R \times G}{100}$ = Doppelcentner Zucker auf 1 Hektar
Runkelrübe:					
rothe Pfahl- . .	1900	7,41	65,4	1144	54,9
gelbe Pfahl- . .	1750	7,47	63,1	868	39,0
gelbe Flasche- .	2420	6,58	62,0	1204	48,1
rothe Flasche- .	2580	5,58	59,3	1284	42,3
gelbe Horn- . .	1320	7,17	60,7	656	27,5
rothe Horn- . .	1550	7,65	66,1	772	38,6
gelbe Oberndorfer	1820	5,48	56,8	1004	31,1
rothe Oberndorfer	1920	6,78	64,0	856	35,1
gelbe Leutewitzer	2363	6,26	66,4	1173	48,2
Zuckerrübe:					
Knauers Imperial-Original . .	440	11,75	77,67	400	36,1
Vilmorins Original	304	14,44	84,14	270	32,6
Vilmorin früh. rosa	497	10,78	79,0	540	45,9
grünköpf. Brabant	491	10,45	77,0	528	42,2
franz. rothköpfige	509	8,71	73,0	636	39,0

Darnach scheint es, als ob eine Vergleichung verschiedener Rübenabarten nach der Centnerzahl geernteten Zuckers einer Fläche nur dort eine Berechtigung besitzt, wo es sich um eine Vergleichung von Rüben mit gleichem oder wenig unterschiedlichem Zuckergehalte handelt. In diesem Falle wird der beabsichtigte Zweck, die Kennzeichen der Zucht auf Wurzelgrösse, auch zur Geltung kommen. In den anderen Fällen erscheint eine solche Vergleichung von fraglichem Werthe; denn es können Rüben, welche gar nicht zu verarbeiten sind, die höchsten Erntezahlen an Zucker aufweisen. In der That haben auch die Futterrüben, die mit diesen verwandten Zuckerrüben und Zuckerrübensorten mit grossen Figuren die höchsten Erntemengen an Zucker gewinnen lassen. Sehen wir von den extremen Fällen ab, so verhindert die heutige Steuerart, zuckerarme Rüben gleich günstig wie zuckerreiche Rüben zu verarbeiten. Die höhere Erntezahl ist für den Landwirth, der gleichzeitig Rübenactionär ist,

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 508.

nur ein trügerisches Aequivalent. Die zuckerarmen Rüben werden bei der Verarbeitung entweder wenig Reinertrag, in vielen Fällen aber Verlust ergeben. Der Landwirth, welcher seine Rüben durch die Zuckerfabrik zu verwerthen sucht, muss das Gesammtresultat, den Reinertrag eines mit Zuckerrüben bestellten Feldes in Betracht ziehen. Und da ist nachgewiesen, dass die zuckerarme, aber hohe Erträge liefernde Rübe der zuckerreichen Rübe mit entsprechender Erntemenge weitaus im Gesammtertrage nachsteht. Es ist darum nicht jene Rübe die Gewinn bringende, welche uns die grösste Centnerzahl Zucker von einer bestimmten Fläche gibt, sondern jene, welche bei hohem Zuckergehalte und entsprechendem Ertrage uns den Centner Zucker mit der verhältnissmässig geringsten Menge an Rohmaterial erzeugen lässt.

Nach Versuchen von Pellet und Le Lavandier[1]) über den Einfluss der Pflanzenentfernung auf die Ernte soll man auf 1 Quadratm. Fläche mindestens 10 Rüben pflanzen.

P. Dehérain[2]) fand, dass Vilmorin-Rüben ungedüngt in 100 Th. Saft 19 Th. Zucker lieferten, dass man bei günstigem Wetter aber auch von gedüngten Flächen ebenso zuckerreiche Rüben erzielen kann. Dagegen lieferte 1 Hektar ungedüngt 29 700 Kilogrm., mit Stalldünger 35 000 Kilogrm., mit Stalldünger und Natronsalpeter 43 000 Kilogrm. Rüben.

Die in der Provinz Sachsen im J. 1883 ausgeführten Anbauversuche ergaben nach M. Maercker[3]) die günstigsten Erfolge für Gebr. Dippe's verbesserte „Kl. Wanzlebener Rüben“.

Versuche der landwirthschaftlichen Versuchsstation Gembloux[4]) über die Unterbringung von künstlichem Dünger für Zuckerrüben ergaben, dass diese Düngmittel auf sandig-thonigem Boden im Frühjahr tief untergepflügt werden müssen. Eineggen und oberflächliches Unterbringen genügt nicht, da Thonboden ein so grosses Absorptionsvermögen besitzt, dass selbst in feuchten Jahren die Stoffe nicht bis zur Pfahlwurzel gelangen. Auf die Zuckerbildung hat die Art des Unterbringens keinen Einfluss.

Nach P. Wagner[5]) soll man bei Kartoffel- und Zuckerrübendüngung vom schwefelsauren Ammoniak ganz und gar absehen und überall den Chilisalpeter an dessen Stelle setzen. Mag die Ammoniakdüngung häufig auch ebenso gut wirken, als die Salpeterdüngung (und dies wird besonders bei an Humus und Kalk reichem Boden und unter feuchtwarmer Witterung, unter Verhältnissen also, welche die Salpetersäurebildung beschleunigen, der Fall sein), so steht es doch fest, dass in zahlreichen Fällen die Ammoniakdüngung unzweifelhaft weniger gut gewirkt hat, als eine entsprechende Salpeterdüngung, während anderer-

1) Sucrerie belge 1884 Nr. 15.
2) Compt. rend. 99 S. 920.
3) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 12 S. 142 und 257.
4) Bullet. de Gembloux 1884 Nr. 29.
5) Deutsche landwirthschaftl. Presse 1884 S. 133.

seits kein einziger Fall mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, in welchem umgekehrt die Salpeterdüngung der Ammoniakdüngung hätte unterliegen müssen.

Für den Anbau der Zuckerrüben stellt W. Gerland[1]) folgende Gesichtspunkte auf: 1) dass es nothwendig ist, beim Ankauf des Rübensamens Bedacht auf Sorte, Züchter und die Art der Samengewinnung zu nehmen; 2) dass der Chilisalpeter nie ohne die entsprechende Beigabe von Phosphorsäure und niemals als Kopfdüngung, sondern einige Tage vor der Aussaat den Feldern gegeben werden muss; 3) dass eine principielle Ausschliessung des Stallmistes für Zuckerrüben nicht gerechtfertigt ist, dass im Gegentheil diese Düngung grosse Vortheile mit sich bringt; zunächst indirekte dadurch, dass die Halmfrüchte nicht mehr im frischen Dünger zu wachsen brauchen und in Folge dessen höhere und sichere Erträge geben, während die Rüben nach Menge und Güte nicht zurückgehen; 4) dass für kalte, thonige Böden strohiger Rindermist und sogar Schafmist angewendet werden kann, während für bessere Böden schon angefaulter Rindviehmist vorzuziehen ist; 5) dass die Dünger gleich nach der Ernte, womöglich beim Stoppeln, flach untergepflügt und erst im Herbst das Land auf die tiefe Furche gestellt werden soll; 6) dass nur bis etwa Ende November mit Vortheil der frische Stallmist angewendet werden darf; 7) dass der Nachtheil einer späteren Düngung sowohl den Rübenbauer durch Missernten, hervorgerufen dadurch, dass der Boden zu locker bleibt und der frische Dünger dem Ungeziefer den besten und sichersten Aufenthalt bietet, als auch den Fabrikanten trifft, indem in solchen Rüben der Nichtzucker auf Kosten des Zuckergehaltes wächst; 8) dass um die Rüben qualitativ nicht zurückgehen zu lassen, neben dem Stalldünger die nöthige Menge Phosphorsäure gegeben werden muss, so dass das Verhältniss von Stickstoff zu Phosphorsäure sich wie 1 : 2—2,5 stellt; 9) dass ein Zuschuss von Stickstoff durch künstlichen Dünger nichts schadet, wenn nur die Phosphorsäure in gleichem Verhältniss erhöht wird; 10) dass man die mit Stallmist gedüngten Rüben früher bestellen und enger stellen soll.

Ausführliche Kulturversuche mit Zuckerrüben führten W. und H. Brandes[2]), sowie A. Nowoczek[3]) aus. — Ferner G. Drechsler[4]), — L. Kuntze[5]) und Baller[6]).

Die Versuche von H. Bode[7]) über die Beziehungen zwischen Düngung und Zusammensetzung der Zuckerrüben ergaben, dass die Bestimmungen des Proteïngehalts nach Stutzer uns ein Mittel an die Hand geben, uns in Verbindung mit der gefundenen Menge des

1) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 498.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 13 S. 225 und 241.
3) Biedermann's Centralbl. 1884 S. 34.
4) Journ. für Landwirthschaft 1884 Heft 2.
5) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 496.
6) Norddeutsch. Landwirth 1884 S. 145.
7) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 59.

Gesammtstickstoffs ein richtigeres Bild von der Vertheilung des Stickstoffs nach seinen verschiedenen Formen in der Rübe zu machen, als man bisher im Stande war. Wenn auch den nicht stickstoffhaltigen Verbindungen, welche neben Proteïn vorkommen, nicht jeder Nährwerth abgesprochen werden soll, so ist derselbe doch keinesfalls gleich dem der Eiweisskörper; es ist deshalb vor Allem wichtig, dass die Menge der letzteren bestimmt ist, wenn der Nährwerth einer Kulturpflanze nach ihrem Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen bemessen werden soll. Die durch vorliegende Versuche gefundenen Zahlen zeigen sowohl im Gesammtstickstoff wie im Proteïngehalt bedeutende Schwankungen, für den Gesammtstickstoff von 0,47 bis 1,26 Proc., für den Proteïnstickstoff von 0,39 bis 0,61 Proc. in der Trockensubstanz. Auffallend ist ferner, wie die Kochsalzdüngung den Aschengehalt wie den Chlorgehalt der Asche gesteigert, den Trockensubstanzgehalt dagegen erniedrigt hat; weitere bestimmte Schlüsse auf die Wirkung der einzelnen Düngermittel zu ziehen, scheint jedoch nicht statthaft, da die aufgetretenen Unterschiede in der Zusammensetzung der Rüben zu gering wird, als dass dies mit der erforderlichen Sicherheit geschehen könnte.

B. Corenwinder[1]) prüfte die Angabe, ob die Zuckerrübe den Kohlenstoff ihres Zuckergehaltes wesentlich der Atmosphäre entnimmt, indem er Rübenpflanzen theils in reinem Sande, welcher die erforderlichen Nährsalze enthielt, theils in gedüngtem Boden zog. Das Endergebniss war folgendes:

	Gesammtgewicht		Zusammensetzung der Wurzel		
	der Blätter	der Wurzel	Wasser	Zucker	Asche
In Sand	270 Grm.	490 Grm.	80,8	12,26	0,98
Gedüngter Boden .	2560	1145	83,8	10,60	1,16
Freies Feld . . .	—	—	83,2	9,00	0,91

Die in reinem Sande gezogene Rübe hatte somit 61 Grm. Zucker erzeugt, zu deren Aufbau sie täglich der Atmosphäre 31 Kubikcentim. Kohlensäure entzog.

Versuche von A. Girard[2]) bestätigen, dass die Saccharose in den Blättern der Zuckerrüben unter der Einwirkung der Lichtstrahlen gebildet wird und dann erst nach der Wurzel wandert. Im September 1884 hatten z. B. Blätter von 4 benachbarten Rüben, halb am 24. um 4 Uhr Nachmittags, der Rest am 25. um 4 Uhr Morgens untersucht, folgende Zusammensetzung:

	Tag	Nacht	Tag	Nacht	Tag	Nacht	Tag	Nacht
Saccharose	1,42	0,45	2,10	0,29	0,45	0,12	1,13	0,67
Reducirender Zucker . .	2,91	2,40	2,33	1,33	1,68	1,17	2,73	2,25
Saccharose auf 100 Glykose	48	18	90	21	26	10	41	30

Ein fernerer Versuch wurde in der Weise angestellt, dass von 10 Rüben desselben Feldes je 3 kräftige Blätter Nachmittags um 4 Uhr

1) Bullet. de la Soc. industr. du Nord de la France 1884 S. 75.
2) Compt. rend. 99 S. 808.

und Morgens um 4 Uhr untersucht, ausserdem aber je 3 Blätter derselben Rüben einen Tag über in einem mit Wasser von geringem Salzgehalte gefüllten Gefässe den Sonnenstrahlen ausgesetzt und dann ebenfalls Nachmittags um 4 Uhr analysirt wurden; auch im letzteren Falle hatte eine reichliche Zuckerbildung stattgefunden, obwohl die Blätter vom Stamme entfernt waren (vgl. J. 1883. 692).

Rübennematoden wurden in Frankreich von A. Girard[1]) Mitte September 1884 in den Bezirken Seine, Seine et Oise und im nördlichen Frankreich beobachtet. Bei Gonesse z. B. enthielten die gesunden Rüben 12 bis 13 Proc., die befallenen nur 3 bis 8 Proc. Zucker.

Nach Versuchen von H. Römer[2]) über die Vertilgung der Nematoden nützte ein einmaliges Ansäen und Umpflügen von Nematoden-Fangpflanzen im Herbst nach vorausgegangener Sommerfrucht gar nichts. Ein zweimal wiederholtes Vorgehen mit Fangpflanzen im Frühjahr und Sommer brachte entschiedenen Vortheil, aber doch keinen vollständigen Erfolg, und zwar machte es hierbei keinen ersichtlichen Unterschied, ob man die Fangpflanzen mit Wurzeln und anhängender Erde gänzlich vom Felde entfernte oder durch Umpflügen tödtete; ebensowenig zeigte die Beigabe von Rohsoda oder Bürstenbinder'schem Nematodendünger irgend welchen sichtbaren Erfolg. Ein einmaliges Ansäen und Umpflügen von Fangpflanzen im Herbste nach vorausgegangener Sommerfrucht hatte nichts genützt, oder wenigstens die Verhältnisse nicht nennenswerth gebessert.

J. Kühn[3]) und M. Maercker[4]) besprechen eingehend die Vertilgung der Nematoden durch Fangpflanzen (vgl. J. 1883. 695).

R. de Barbieri[5]) macht Mittheilung über den Zuckerrübenbau in Italien.

G. Vibrans[6]) hat beobachtet, dass die Rüben in den Mieten stärker auswachsen und 0,5 Proc. Zucker weniger enthalten als in Haufen aufbewahrte. Da nun die Temperatur im Herbste in den Mieten um 4 bis 5° höher ist als in Haufen, so dürfte es sich empfehlen, Rüben überhaupt nur in Haufen aufzubewahren, welche durch Moostorf u. drgl. vor Frost geschützt werden.

H. Briem[7]) bestätigt, dass die eingemieteten Rüben Wasser aufnehmen (vgl. J. 1883. 696).

Saftgewinnung. Bei der Rübenwaschmaschine von F. W. Wallner in Ehrenfeld (*D. R. P. Nr. 28990) durchlaufen die

1) Compt. rend. 99 S. 922.

2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 390 und 407.

3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 247.

4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 675.

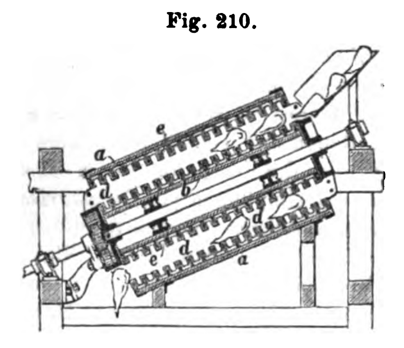
5) Bullet. de l'association des chimistes de sucrerie 1884 S. 315; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 13 S. 157.

6) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 216.

7) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 322.

Rüben einen ringförmigen Raum, zwischen zwei ineinanderliegenden Bürstentrommeln *a b* (Fig. 210) von welchen entweder nur eine, oder beide in Drehung versetzt werden, indem sie dabei von Längsblechen *d* geführt werden, deren Zähne *e* zugleich die Bürsten rein halten.

Fig. 210.



F. Rassmus in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 24 657) beschreibt ein Schöpfrad für Rübenschwemmen, — J. F. Lehnartz in Dellbrück (*D. R. P. Nr. 28 513) eine Aushebevorrichtung der Waschcylinder an Rübenwaschmaschinen.

P. F. d'Hennezel in Liez (*D. R. P. Nr. 28 277) construirte eine Waschmaschine für Rüben und Kartoffeln mit verstellbaren Rührarmen.

Nach G. Bokelberg in Hannover (*D. R. P. Nr. 28 661) sollen die von den Waschmaschinen kommenden Zuckerrüben dadurch von dem anhängenden Wasser befreit werden, dass man die Rüben durch ein Hebewerk in einen Trockenapparat schafft, in welchem dieselben über geneigte Siebflächen nach unten rollen. Von der letzten tiefsten geneigten Aufschlagfläche fallen die Rüben aus dem Apparate in kleine Wagen oder auf einen Abführungsapparat, während das abgeschleuderte Wasser auf ebenfalls geneigten, unter den Aufschlagflächen befindlichen dichten, aus Holz oder Blech hergestellten Böden sich sammelt und durch Abfallrohre abgeführt wird. Mittels eines Gebläses wird den zu trocknenden Rüben ein kalter oder erhitzter Luftstrom entgegengeführt, welcher das Abtrocknen vervollständigt. — Ein entsprechender Apparat wurde von Ch. Sierig in Tiegenhof (*D. R. P. Nr. 29 148) angegeben.

Vorrichtungen an Rübenschneidmaschinen werden angegeben von v. Arnim in Criewen (*D. R. P. Nr. 25 594 u. 27 029), — E. Capitaine in Berlin (*D. R. P. Nr. 25 216), — P. Patrzek in Warschau (*D. R. P. Nr. 27 365), — G. Hörner in Lüben (*D. R. P. Nr. 27 129), — F. Ulrich in Leopoldshall (*D. R. P. Nr. 27 541), — J. F. Lehnartz in Dellbrück (*D. R. P. Nr. 27 752), — J. Buchar[1], — Th. Kuhn[2], — F. V. Goller[3], und Reboux[4]).

Nach R. Fölsche in Halle (*D. R. P. Nr. 27 529) geschieht der Transport der Rübenschnitzel von der Schnitzelmaschine nach den einzelnen Gefässen der Diffusionsbatterie durch Schnitzelschwemmen.

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 8 S. *245.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. *1.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 10 und 23.
4) Sucrerie indig. 1884 Nr. 13.

Bei der Diffusionsbatterie für direkten Saftabtrieb ohne Uebersteiger mit Saftvertheilern an den Deckeln von F. Pokorny in Olmütz (*D. R. P. Nr. 28 282) tritt, wie Fig. 211 bis 213 andeuten, der Saft von oben durch Ventil c_1 und Rohr *a* in den ersten Diffuseur *A* ein, durch das am anderen Deckel befindliche Rohr a_1, das Verbindungsventil *b* und das am unteren Deckel des zweiten Apparates mündende Rohr b_1 in den zweiten Diffuseur *B*, steigt in demselben nach aufwärts bis zum oberen Deckel und gelangt dann durch das Rohr b_2, Verbindungsventil *c* und Rohr c_2 in den dritten Diffuseur *C*, um diesen, gleich wie im ersten, von oben nach unten zu durchströmen, steigt dann wieder in dem vierten Diffuseur nach aufwärts u. s. w., in gleicher Weise durch so viel Diffuseure, bis die hinreichende Concentration des Saftes erzielt wurde und dieser aus dem letzten bezieh. dem frisch gefüllten Diffuseur

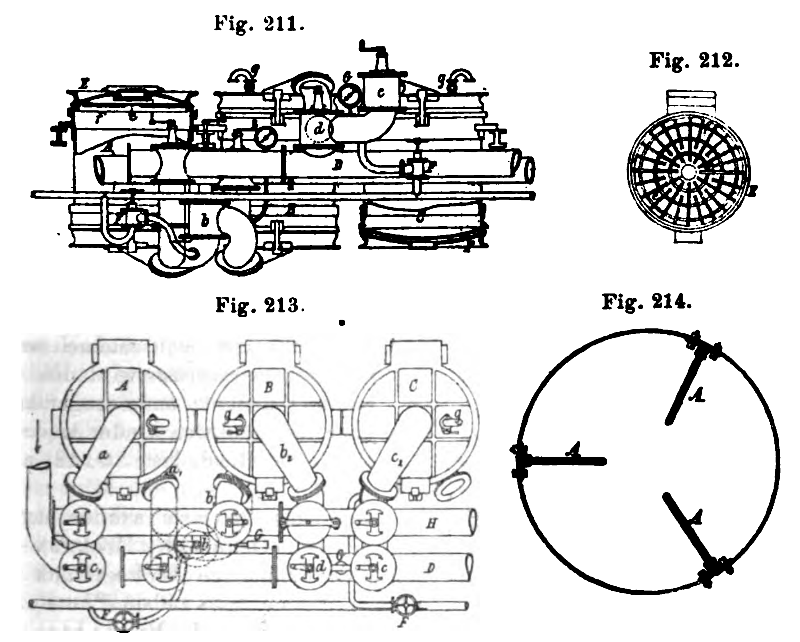


Fig. 211. Fig. 212. Fig. 213. Fig. 214.

in derselben Richtung, wie derselbe eingelassen wurde, durch das Dicksaftventil *d* und die Dicksaftrohrleitung *D* zur Saturation abgedrückt wird. An den Diffuseurdeckeln sind Saftvertheiler angebracht, welche aus auf ringförmigen, am Deckel *E* (Fig. 211) befestigten Flacheisen *e* liegenden Stäben *f* bestehen. Dieselben haben den Zweck, zwischen den Schnitzeln und dem Deckel oder Siebe einen freien Raum zu lassen, in welchem der einfliessende Saft sich nach allen Richtungen vertheilen kann. Ausserdem ist die Batterie mit Lufthähnen *g*, Thermometer *G*, Wasserzuflussrohr *H* und Dampfstrahlgebläse *F* zum Anwärmen des Saftes versehen.

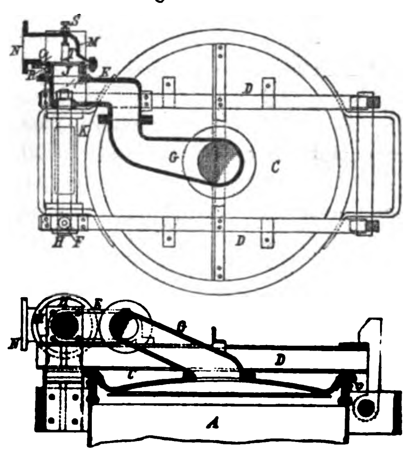
Die Gesellschaft Humboldt in Kalk (*D. R. P. Nr. 25 742) empfiehlt Diffuseursiebe aus Wellblech.

Die Mayer-Kriz'schen Diffusionsschlitzensiebe[1] haben den Zweck das Auslaugen auch der feinsten Schnitzel zu ermöglichen. Die senkrechten Doppelsiebe *A* (Fig. 214 S. 773) theilen den Raum des Diffuseurs in drei gleiche Kammern, deren jede von zwei Siebflächen und dem entsprechenden Bodensieb eingeschlossen erscheint, gegen die Mitte des Körpers aber offen ist. Hierdurch wird die Siebfläche des Diffuseurs mindestens verdoppelt.

Bolzano[2]) beschreibt eine Diffusionsbatterie mit gezwungener automatischer Bewegung der oberen Diffuseurdeckel.

Bei dem Diffuseur mit mittlerer Ein- und Ausströmung von E. Skoda in Pilsen (*D. R. P. Nr. 26 802) ruht, wie Fig. 215 u. 216 zeigen, auf dem Diffuseurkörper *A* und zwischenliegender Kautschukdichtung *v* der Deckel *C* auf, welcher mit Querstücken *D*, Gussstücken *E* und *F*, dem Rohre *G*, der Spindel *H* und dem Ringe *J* ein Stück bildet und sich sammt diesen in dem mit dem Diffuseurkörper fest verbundenen Lagermittelstücke *K* dreht, mit welchem wieder ein Trag- und das Gussstück *M* fest verschraubt sind. Das Gussstück *M* hat einerseits einen Stutzen *N*, welcher mit der Diffuseurausrüstung in Verbindung kommt; andererseits ist über der grösseren Oeffnung die elastische Blechplatte *O* eingespannt, welche in der Mitte mit dem Ringe *R* verschraubt ist, der sich beim Oeffnen des Deckels im Ringe *J* dreht. Dieser ist im Ringe *R* entweder cylindrisch oder kegelförmig eingeschliffen. Bei der Diffusionsarbeit presst der Saft auf die Platte *O*, welche dem Drucke theilweise nachgibt und sich auf die Ringseite ausbaucht, wodurch das Anpressen der Ringe *J* und *R* und in Folge dessen das Dichthalten bewirkt wird. Nöthigenfalls kann die Dichtung auch durch die Schraube *S*, welche mittels Bügels *T* die Ringe *J* und *R* zusammenpresst, erzielt werden.

Fig. 215 und 216.



K. Leyser in Oschersleben (*D. R. P. Nr. 25 691) beschreibt eine Einrichtung zum Auffangen der Schnitzel an dem Apparate zur selbstthätigen Entfernung von Luftarten oder

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 8 S. *368; 9 S. *16.
2) Z[illegible] Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. *81.

Schaum aus Diffusionsgefässen, — M. Streicher in Grevenbroich (*D. R. P. Nr. 26473) einen Druckvermehrer für Auslaugebatterien.

Divis[1]) beschreibt einen neuen elektrischen Diffuseurzähler (vgl. J. 1881. 611).

R. W. Farkac in Warschau (*D. R. P. Nr. 25805) gibt ein Verfahren des Abziehens von Rohsaft aus der Diffusionsbatterie.

G. Remy in Beuchlitz (*D. R. P. Nr. 27601) construirte eine Schnitzelpresse mit endloser Rinne.

Die Aufbewahrung der Rübenschnitzel wurde von verschiedenen Seiten untersucht. G. Liebscher[2]) findet, dass beim Einmieten der Schnitzel keine erheblichen Substanzverluste eintreten, wenn man Alles vermeidet, was statt der normalen Milchsäuregährung die Cellulose- oder Buttersäuregährung in den Schnitzeln befördern kann. Dieses lässt sich befolgen durch Sauberkeit bei der Behandlung der Schnitzel, durch möglichst beschleunigte Einmietung und sofortige 60 bis 70 Centim. starke Erdbedeckung der am besten gemauerten und cementirten Mieten und durch festes Eintreten der Schnitzel bei der Einmietung ((vgl. J. 1883. 722).

Um die Colloïdalsubstanzen der Schnitzel so zu verändern, dass das Quellungswasser sich in grösserer Menge entfernen lässt, setzt M. Maercker in Halle (D. R. P. Nr. 29640) Kalk hinzu, vorzugsweise als Aetzkalk in ungelöschtem oder gelöschtem Zustande, pulverig oder als Kalkmilch bezieh. Kalkwasser; doch kann auch der kohlensaure Kalk hierzu benutzt werden. Der Zusatz des Kalkes erfolgt gewöhnlich ohne Anwendung von Wärme; es kann indessen auch gleichzeitig eine Erwärmung stattfinden. Von welch bedeutendem Einflusse der Kalkzusatz ist, erhellt daraus, dass vorgepresste Schnitzel von 10,9 Proc. Trockensubstanz, mit 0,5 Proc. Kalk behandelt, bei einer nur wenige Atmosphären betragenden Pressung so weit entwässert wurden, dass die gepressten Schnitzel 25 bis 30 Proc. Trockensubstanz besassen, während bei gleich starker Pressung die nicht mit Kalk behandelten Schnitzel einen Gehalt von nur 15,6 Proc. Trockensubstanz zeigten. Das Vermischen des Kalkes mit den Schnitzeln kann vor, während, oder nach der Behandlung der Schnitzel in den gewöhnlichen Schnitzelpressen oder selbst in den Diffuseuren geschehen. Durch den Kalkzusatz findet eine erhebliche Nährstoffentziehung aus den Schnitzeln nicht statt und bei der geringen Menge des zuzusetzenden Kalkes ist die Anreicherung der trockenen Schnitzel um wenige Procente Kalk unschädlich, vielmehr mit Rücksicht auf die Haltbarkeit und gute Wirkung der Schnitzel als Viehfutter eher vortheilhaft; desgleichen verlassen die Presswasser die Schnitzelpresse auch in gereinigtem Zustande. Ausser

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 8 S. *363.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 1181.

durch Kalk und kohlensaure oder ätzende Alkalien lässt sich durch die Einleitung osmotischer Vorgänge ein grosser Theil des von Diffusionsrückständen hartnäckig zurückgehaltenen Wassers auspressbar machen und es können für diesen Zweck Kochsalz oder andere leicht lösliche Salze der Alkalien und alkalische Erden verwendet werden. — Das beschriebene Verfahren lässt sich auch auf die Entwässerung anderer bei der Zuckerfabrikation gewonnener Rückstände und auf die zur Fütterung dienenden Abfälle der Spiritusfabrikation, der Stärkefabrikation, der Bierbrauerei, sowie zur Entwässerung von sehr nassen Brennstoffen, wie Gerberlohe und namentlich Torf, aus denen man seither den Wassergehalt nicht genügend entfernen konnte, anwenden.

Nach ferneren Angaben Maercker's[1]) sollen Thiere die so behandelten Schnitzel lieber fressen, als die kalkfreien und sich dabei sehr wohl befinden.

Umfassende Versuche von H. Hellriegel[2]) über die Haltbarkeit getrockneter ausgelaugter Schnitzel ergaben, dass dieselben minder hygroskopisch sind, als mehrere andere unserer gewöhnlichen und in ihrem Verhalten bei der Lagerung bekannten Rauhfutterarten, z. B. das Klee- und Wiesenheu, dass sie nicht besonders leicht zur Zersetzung geneigt sind und für Schmarotzerpilze einen schlechteren Nährboden bilden als z. B. die Oelkuchen und die Heuarten, und dass sie bei einer achtmaligen Lagerung unter recht ungünstigen Verhältnissen bedeutend geringere Verluste an Trocken substanz erlitten, als Rapsmehl, Erdnussmehl, Kleeheu und Wiesenheu. Die ausgelaugten getrockneten Rübenschnitzel verlangen bei der Aufbewahrung eine gewisse Vorsicht, man wird sie nicht, wie Getreidestroh im Freien in offenen Mieten lagern dürfen, wenn man ihnen aber nur so viel Sorgfalt angedeihen lässt, wie man z. B. dem Heu zu widmen gewöhnt ist, so werden sie höchst wahrscheinlich ebensogut oder vielmehr noch besser halten, als dieses.

H. Wilfarth[3]) zeigt, dass der Proteingehalt dieser getrockneten Schnitzel durch Aufbewahrung nicht leitet.

Die von Maercker[4]) mit getrockneten Diffusionsrückständen ausgeführten Fütterungsversuche haben erwiesen, dass dieses Futtermittel von Milchkühen, Mastochsen und Mastschafen mit grosser Begierde bis zu 10,5 Kilogrm. vom Grossvieh aufgenommen und ohne den geringsten Nachtheil für die Gesundheit, das Wohlbefinden und Wohlbehagen der Thiere vertragen wurde. Schweine nahmen die getrockneten Diffusionsrückstände nicht mit gleicher Begierde auf, wenngleich sie eine bei den Fütterungsversuchen dargebotene mässige Menge davon verzehrten. Pferde verweigerten die Aufnahme der getrockneten

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 704.
[illegible]ft des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 1286.
[illegible] des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 1336.
[illegible]ndwirthschaft 1883 S. 305.

Diffusionsrückstände vorläufig, es ist indessen möglich, dass dies durch die unvollkommene Methode der Trocknung bewirkt wurde. Die getrockneten Diffusionsrückstände erwiesen sich als vollkommen haltbar, sehr wenig hygroskopisch und dem Verderben eben so wenig ausgesetzt, wie jedes andere Trockenfuttermittel. Bei der Verfütterung an Milchkühe wurde in der Milchproduktion ein bei allen Versuchen gleichmässig günstiges Resultat erzielt. Die Wirkung der getrockneten Diffusionsrückstände zeigte sich am deutlichsten gegenüber einer sehr wasserreichen, aus Schlämpe und nassen Diffusionsrückständen zusammengesetzten Ration. Die getrockneten Diffusionsrückstände konnten bei den ausgeführten Fütterungsversuchen den Ersatz eines grossen Theiles gewisser Kraftfuttermittel, und zwar speciell der Kleie und des Gerstenschrotes bilden. 1,5 Th. der getrockneten Rückstände waren im Stande, etwa 1 Th. Kleie bezieh. Gerstenschrot zu ersetzen. Die getrockneten Diffusionsrückstände dürfen dementsprechend nach den jetzigen Preisen der Kraftfuttermittel einen Werth von reichlich 3,5 bis 4 Mark beanspruchen.

K. Trobach[1]) will zur direkten Gewinnung des Zuckers die zerkleinerten Rüben u. dergl. zur Entwässerung und Aufschliessung der Einwirkung von Alkoholdämpfen aussetzen, bei dessen Verdampfung das in den Rohstoffen enthaltene Wasser mit den entwickelten abgehenden Alkoholdämpfen abgeführt wird, und aus dem so durch Alkohol entwässerten zuckerhaltigen Rohmaterial den Zucker mittels heissen Alkohols ausziehen und die durch die Extraction erhaltene, stark alkoholische Zuckerlösung behufs Abscheidung von darin enthaltenen sauren Salzen durch ein aus Kalk oder Kreide bestehendes Filter filtriren. Der Zweck des Verfahrens ist, unter Anwendung von heissem Alkohol als Extractionsmittel direkt aus der Rübe eine möglichst hohe Ausbeute an krystallisirbarem Zucker ohne Bildung von verändertem oder Invertzucker und ohne nennenswerthe Verunreinigung mit Nichtzuckerstoffen zu erhalten und in der entzuckerten Rübenmasse sämmtliche oder nahezu sämmtliche stickstoffhaltigen Bestandtheile und nahezu sämmtliche Nährsalze zurück zu lassen und somit in der genannten Masse einen Rückstand zu erzielen, der eine äusserst vortheilhafte Verwerthung zu Viehfütterungszwecken gestattet. — C. Scheibler[2]) spricht sich sehr scharf dagegen aus.

Saftreinigung. Um nach Manoury[3]) die Reinigung des Saftes bereits in der Zelle auszuführen, dürfen die Rüben nicht zerrieben werden. Bei Verwendung von Rüben, welche 9,2 Proc. Zucker und 0,4 Glykose enthielten, während der Saft 78 Reinheit zeigte, wurden die Schnitzel in reinem Wasser von 70 bis 75° 15 Minuten lang ausgelaugt, hierauf eine halbe Stunde hindurch der Einwirkung von 0,3 Proc. des Rübengewichts Eisenchlorid ausgesetzt und endlich

1) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. *989.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 13 S. 215.
3) Bullet. de l'assoc. des chim. de sucrerie 1884 S. 236.

10 Minuten lang mit Kalk — der Zusatz betrug 0,2 Proc. des Rübengewichts — behandelt bei einer Temperatur von 85°; man erhielt einen Saft von 77° Reinheit. Der Gebrauch des Chlorzinks unter denselben Bedingungen ergab eine Reinheit von 83°. Bei der Diffusion mit Chlorzink enthaltendem Wasser als erstem Wasser hatte der Saft nur eine Reinheit von 80° (S. 782). Man gewann in den verschiedenen Fällen ungefähr 85 Proc. des ursprünglich vorhandenen Zuckers, und die Pülpe enthielt alle gerinnbaren stickstoffhaltigen Stoffe.

Um reinere Säfte zu bekommen, erhitzen Boury und Provins[1]) den Rübenbrei; es findet dann während der Pressung eine Filtration durch die Pülpe statt, und die geronnenen Stoffe werden in der letzteren zurückgehalten; zugleich erhält man einen von Luft befreiten Saft, welcher weniger schäumt und fast durchscheinend ist wie der durch das Diffusionsverfahren gelieferte. Zu den Ende December ausgeführten Versuchen wurden die Rüben zerrieben und ausgepresst, ein Theil in der Kälte, der andere auf 80° erhitzt. Bei dem ersteren Verfahren erhielt man Saft von 3,6°, bei letzterem solchen von 3,5° Eigengewicht. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, sind sie für beide Fälle auf das specifische Gewicht von 3,6° berechnet:

	Verfahren, ohne den Rübenbrei zu erhitzen	Verfahren, unter Erhitzung des Rübenbreies auf 80°
Zucker	6,870	7,010
Glykose	0,100	0,110
Asche	0,585	0,583
Organische Substanzen	1,845	1,697
Wasser	94,200	94,200
	103,600	103,600
Reinheitsgrad Vivien	73,00	74,62
Salcoefficient	11,75	12,02

Die Pülpe hatte folgende Zusammensetzung:

Assimilirbare stickstoffhaltige Substanzen	0,850	1,404
Nichtassimilirbare stickstoffhaltige Substanzen	0,060	Spuren
Fett	0,010	Spuren
Zucker	5,000	5,440
Assimilirbare Kohlenhydrate	8,900	12,946
Cellulose und unverdauliche Substanzen	3,000	5,170
Asche, assimilirbare	0,800	1,100
„ unverdauliche	0,300	0,700
Wasser	81,080	73,240
	100,000	100,000

Die erhaltene Pülpe hat also erheblich grösseren Nährwerth, der Saft lässt sich besser verarbeiten als ohne vorherige Erhitzung.

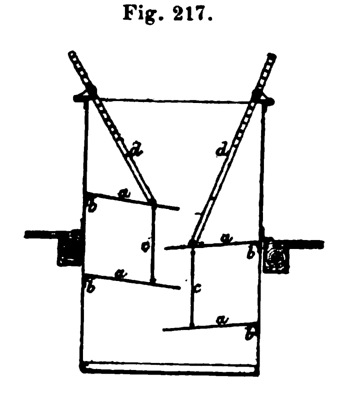
J. Cizek[2]) macht allgemeine Bemerkungen zur Behandlung der Rübensäfte mit Kalk. — K. Cerny[3]) empfiehlt die Kroog'-

1) La sucrerie indig. 23 S. 203; Journ. de fabr. de sucre 1884 Nr. 8.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 8 S. 289.
3) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 8 S. 302.

schen Schlammpressen. Wesentlich dabei ist die Anwendung eines geringen Druckes.

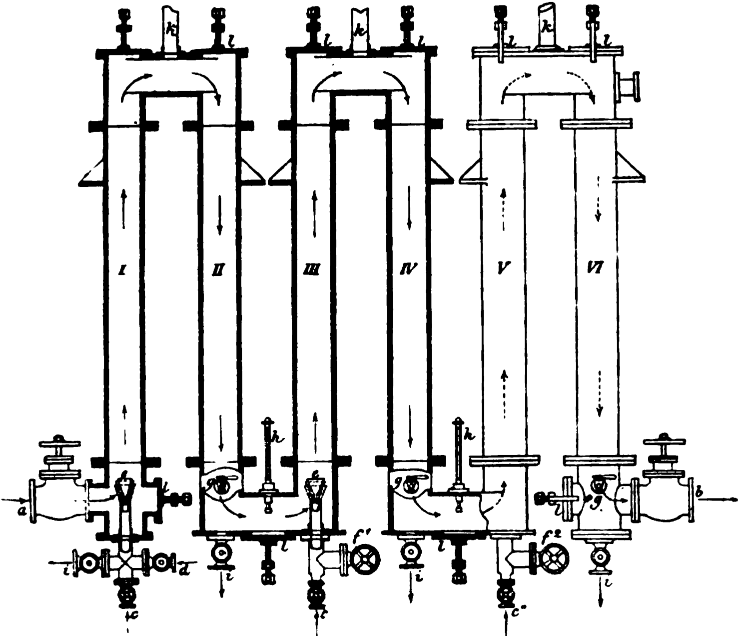
O. Licht in Sudenburg (*D. R. P. Nr. 25 062) befestigt zur möglichst völligen Lösung von Kohlensäure oder Schwefligsäure bei der Saturation der Rübensäfte in den die Lösungen enthaltenden Gefässen bei *b* (Fig. 217) bewegliche Siebe oder Gewebe *a* von Metall, Holz oder Faserstoffen, welche mit Verbindungen *c* und Führungsstangen *d* versehen werden, so dass man die Neigung der Widerstände *a* beliebig verändern kann.

Fig. 217.



Bei dem Apparate zur ununterbrochenen Scheidung und Saturation der Rübensäfte von J. Görz in Berlin (*D. R. P. Nr. 26 289) tritt der Saft bei *a* (Fig. 218) in den unteren Theil des Rohres *I*, in welchem die Scheidung erfolgt. In dieses Rohr

Fig. 218.



reicht ein Düsensystem *e*, durch welches bei geöffnetem Ventil *c* Dampf eingelassen werden kann, um den Saft zu erwärmen. Die Einführung

der zur Scheidung dienenden Kalkmilch geschieht durch Hahn *d*, wobei das Düsensystem *e* eine innige Mischung des Saftes mit der Scheidungsflüssigkeit herbeiführt und eine schnellere und bessere Scheidung bewirkt, als es in den bekannten Scheidepfannen möglich ist. Der Saft steigt nun im Rohre *I* auf und fliesst durch das obere Verbindungsstück in das Rohr *II* abwärts. Unten angekommen, wird eine vollständige Scheidung des Saftes stattgefunden haben, und erfolgt nunmehr in dem unteren Ende des Rohres *III* die Saturation durch Einführung von Kohlensäure mittels Ventils f^1 und eines Düsensystems e^1. Der saturirte Saft steigt im Rohr *III* in die Höhe und fliesst wieder durch Rohr *IV* nach abwärts, um am unteren Ende des Rohres *V* nochmals durch Einleitung von Kohlensäure bei geöffnetem Ventil f^2 saturirt zu werden, worauf er im Rohr *V* emporsteigt, durch Rohr *VI* wieder nach abwärts gelangt und nun bei *b* den Apparat verlässt, um zur Pumpe zu fliessen, welche ihn direkt nach den Filterpressen befördert. Durch die Benutzung der Düsensysteme e^1 wird ein inniges Mischen der Kohlensäure mit dem Saft und dadurch ein schnelles exactes Saturiren und eine vollständige Ausnutzung des Gases herbeigeführt. Die einzuleitenden Mengen Scheidungsflüssigkeit und Kohlensäure können durch Hahn *d* und Ventile f^1 f^2 geregelt werden, während die Probirhähne *g* die jeweilige Beschaffenheit der Säfte zu untersuchen gestatten. Ferner sind behufs Einleitung von Dampf auch an den Stellen, wo saturirt wird, Ventile *c* angeordnet, um ein Aufkochen nach der Saturation noch zu ermöglichen, während die Thermometer *h* die Temperatur zu erkennen gestatten. Anstatt direkter Dampfeinführung in die zu behandelnden Flüssigkeiten kann jedoch auch indirekte Heizung derselben durch bekannte Vorrichtungen stattfinden. Zum Entleeren des Apparates, im Fall derselbe gereinigt werden soll, sind die Hähne *i* vorgesehen. Um eine leichte Reinigung vorzunehmen, sind ferner an geeigneten Stellen mit Deckeln *l* geschlossene Oeffnungen angeordnet. Die in den oberen Verbindungsstücken sich sammelnden Gase und Dämpfe finden durch Rohre *k* einen Abzug nach den Condensationsapparaten für das Ammoniak, bekannter Construction, von denen besondere Rohre die nicht condensirten Gase und Dämpfe ins Freie oder nach einer Absaugepumpe leiten.

Nach Versuchen von Steimmig[1]) ist die mit diesem Apparate erzielte Scheidung befriedigend. Man wird darnach bei zweckmässiger Aufstellung des Apparates eine viel bessere und gleichmässigere Behandlung des Saftes und eine zuverlässigere Controlle derselben durch den Görz'schen Apparat erwarten dürfen, als bei der bisher üblichen Methode der Saftscheidung und Saturation in einzelnen Pfannen. Er bedingt nebenbei auch eine Ersparniss an Arbeitskräften und Material.

A. Volter in Königgrätz (*D. R. P. Nr. 26 553) beschreibt einen ununterbrochen arbeitenden Apparat zum Entschlammen saturirter Rübensäfte, bestehend aus einer Reihe hoher offener oder

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 428.

geschlossener Gefässe, in welche der Schlammsaft von unten eintritt und der geklärte Saft durch in entsprechender Höhe angebrachte Rohre abfliesst und deren Beschickungs- und Abflussrohre durch ein System von Uebersteigrohren und Ventilen derart mit einander verbunden sind, dass man den abgeklärten Saft aus jedem Gefässe nach dem vorhergehenden und aus dem ersten Gefässe in das letzte treten lassen kann, wodurch bedingt wird, dass alle Gefässe der Reihe nach bis auf den abgesetzten Schlamm entleert werden, um gereinigt und frisch beschickt werden zu können.

J. F. Willcox in Brooklyn (Amer. P. Nr. 303 776) wird der Saft mit Eiweiss und verdünnter Salzsäure versetzt, auf etwa 90° erhitzt, mit Kalkmilch neutralisirt, dann filtrirt.

Nach F. Kleemann in Schöningen (D. R. P. Nr. 28 395) werden die Säfte mit Braunkohle oder Torf behandelt. In vielen Fällen soll es genügen, die zu reinigende Flüssigkeit über die Reinigungsmittel filtriren zu lassen. In den meisten Fällen soll man aber die Braunkohle und den Torf mehr oder weniger gut trocknen und fein mahlen, sodann in diesem Zustande in genügender Menge mit der zu reinigenden Flüssigkeit innig vermischen und aus diesem Gemisch die entsprechend gereinigte und entfärbte Flüssigkeit durch Pressung oder Filtration in geeigneter Weise gewinnen, wozu in den meisten Fällen Filterpressen am zweckmässigsten sich erweisen. Haben Braunkohle und Torf in vorstehend beschriebener Weise ihren Zweck als Reinigungsmittel erfüllt, so werden sie, wie gewöhnliche Braunkohle, als Brennmaterial verwendet.

Nach E. A. Schott in Kreiensen (D. R. P. Nr. 29 890) übt der neutrale phosphorsaure Kalk, wenn er beim Kochen mit Wasser saure Reaction annimmt, indem sich dabei das saure Salz bildet, eine bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe, z. B. diejenigen des Zuckerrübensaftes und der Leinwand, aus. Man erhitzt die Flüssigkeiten oder Stoffe mit soviel von dem Präparat, dass man einen dünnen Brei erhält und neutralisirt, falls die Entfärbung noch nicht genügt, denselben nach dem Erkalten mit Kalk und wiederholt das Erhitzen in dieser Weise öfter. Bei Zuckersäften muss man zur vollständigen Entfärbung noch verkohltes Torfpulver hinzufügen.

Zur Reinigung von Rübensaft wird derselbe nach Schott (D. R. P. Nr. 24 129) mit einer Lösung von Kaliwasserglas versetzt, stark erhitzt und dann mit Schwefligsäure fast, mit verdünnter Schwefelsäure aber schliesslich völlig neutralisirt. Das Filtrat versetzt man für je 1 Th. Kali, welches dasselbe enthält, mit 1,82 Th. Gyps, kocht fast bis zum Syrup ein und filtrirt. Aus so verarbeiteter Melasse soll nach einigem Stehen aller Zucker auskrystallisiren.

D. M. Eachran in Greenoch (D. R. P. Nr. 24 545) will die zu reinigenden Zuckersäfte mit 0,5 bis 6 Proc. Manganoxydul, Mangansuperoxyd, Mangansulfat u. dgl. versetzen, absetzen lassen, filtriren, dann mit etwa 5 Proc. Kalk behandeln, den Ueberschuss desselben

mit Kohlensäure oder Schwefligsäure fällen, schliesslich über Knochenkohle filtriren und eindampfen (vgl. J. 1883. 706).

Nach J. Gans in Hamburg (D. R. P. Nr. 26 803) werden die Zuckersäfte kalt mit 1 bis 10 Proc. flüssigem Thonerdehydrat von einem Gehalt von 0,5 Proc. Thonerde behandelt und von den ausfallenden durchscheinenden festen Massen durch Filtration getrennt. Das flüssige Thonerdehydrat wird durch Dialyse einer Auflösung von frisch gefällter Thonerde in Aluminiumsulfatlösung unter Anwendung von Osmoseapparaten erhalten. Um zu verhindern, dass es coagulirt, was sonst ohne äussere Veranlassung binnen weniger Tage eintritt, versetzt man es mit etwa 0,001 Proc. Weinsäure [1]).

G. Fritsche in Schönau (D. R. P. Nr. 28 556) empfiehlt die Reinigung der Rübensäfte mit Thon, namentlich mit Walkerde. Auf 100 Th. verarbeiteter Rüben werden 0,5 Th. Walkerde und 2,5 bis 4 Th. Kalk mit Wasser angerührt, dem Safte zugesetzt und bis zum Aufkochen erhitzt, dann wird in bekannter Weise mit Kohlensäure saturirt.

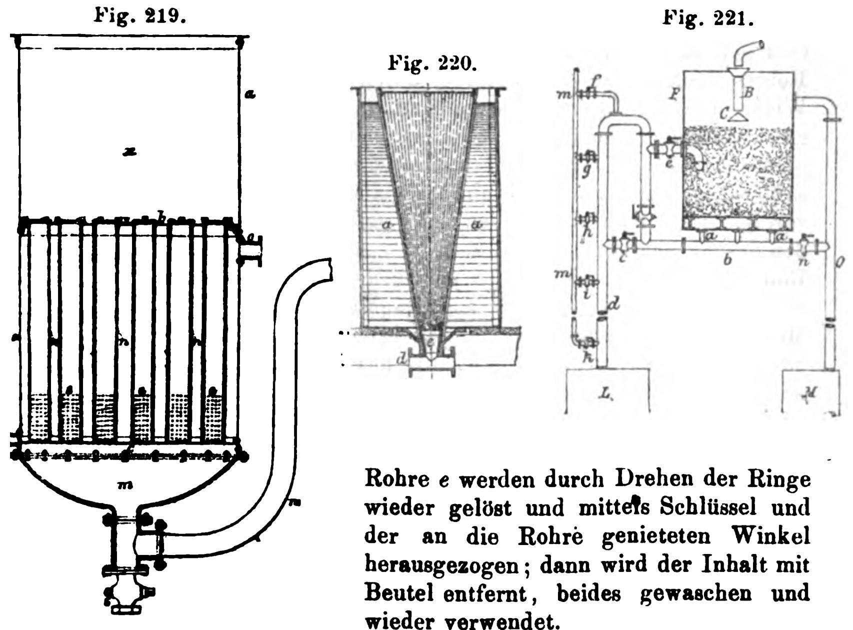
Gauchy [2]) empfiehlt bei der zweiten Saturation Chlorzink zuzusetzen (vgl. S. 778).

Um nach Jünemann [3]) mit löslichem Magnesiumhydrat (dessen Darstellung noch geheim gehalten wird) aus Rüben- oder Zuckerrohr-Rohsäften den Zucker angeblich im chemisch reinen Zustande auszufällen, hat man die Zuckersäfte bis auf 80° zu erhitzen und auf 1 Mol. des in den Flüssigkeiten enthaltenen Zuckers 3 Mol. im Wasser gelösten Magnesiumhydrates in kochend heissem Zustande hinzuzusetzen; beinahe unmittelbar soll das Magnesiumsaccharat im körnig krystallinischen Zustande ausfällen, welches mehrere Male bis zur gänzlichen Reinheit mit kochendem Wasser gewaschen und sodann mit Kohlensäure geschieden wird. Es soll weder in den Mutterlaugen noch in den Waschwässern eine Spur Zucker zurückbleiben. Der abgeschiedene angeblich chemisch reine Zuckersyrup wird auf gewöhnliche Weise weiter verarbeitet.

Das Vorfilter von Th. Otto in Schkeuditz (*D. R. P. Nr. 29026) besteht, wie aus Fig. 219 zu ersehen, aus einem cylindrischen Mantel *a* mit den eingenieteten Böden *b* und *c*, in welche Rohre *n* eingezogen sind. In diese Rohre werden wieder andere, am unteren Ende durchlochte Rohre *e* eingesetzt, in welche ein von Filterzeug angefertigter Beutel eingehängt, um die Flansche derselben gelegt und mit einem Ringe nebst entsprechenden Knaggen festgeklemmt wird. In den oberen Raum *x* des Apparates wird der zu klärende Dünn- oder Dicksaft gelassen; derselbe geht durch die mit grober Knochenkohle oder Kies gefüllten Beutel und kommt dann filtrirt durch die am Boden und am Ende der Rohre *e* befindlichen Löcher, sammelt sich im unteren Raume *m* des Cylinders und wird dann durch das Ausgangsrohr *w* weiter geleitet. Durch den

1) Vgl. Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 787.
2) Journ. des fabr. de sucre 1884 Nr. 22.
3) Organ des österreich. Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 788.

unter dem Boden *b* angebrachten Rohrstutzen *o* wird der zum Filtriren zu verwendende Rückdampf geleitet, welcher sich um die eingezogenen Rohre *n* vertheilt, dieselben erwärmt und somit ein gutes Klären erzielt, da der Saft immer gleiche Temperatur behält. Ist das Filtermaterial (Knochenkohle oder Kies) verunreinigt, so wird der Saft, welcher sich im Raume *m* befindet, durch den Hahn *s* entfernt, die eingehängten



Rohre *e* werden durch Drehen der Ringe wieder gelöst und mittels Schlüssel und der an die Rohre genieteten Winkel herausgezogen; dann wird der Inhalt mit Beutel entfernt, beides gewaschen und wieder verwendet.

Das Saftfilter von G. Vibrans in Ueffingen (*D. R. P. Nr. 27 362) aus gelochtem Blech, Draht o. dergl. ist mit einem passenden Filtergewebe bekleidet, so dass die im Behälter *a* (Fig. 220) befindliche Flüssigkeit von aussen nach innen filtrirt und durch Stutzen *d* abfliesst, welcher durch Lösen des Zwischenstückes *c* leicht entfernt werden kann, um das Filter reinigen zu können.

O. Licht in Sudenburg (*D. R. P. Nr. 27 364) lässt die zu filtrirenden Säfte, wie Fig. 221 zeigt, durch Trichterrohr *B* und Vertheiler *C* über das auf dem Siebboden *s* ruhende Filtermaterial fliessen. Das Filtrat gelangt durch Rohre *a*, *b* und *d* in den Behälter *L*. Das Rohr *c* dient zum völligen Abziehen des Saftes aus dem Filtergefässe *F*, wogegen das Rohr *e* ein etwaiges Leerlaufen des Gefässes während des Betriebes verhindert. Die mit dem gemeinschaftlichen Luftrohre *m* verbundenen Rohre *f*, *g*, *h*, *i* und *k* dienen dazu, die Saughöhe der abfliessenden Saftsäule dem Widerstande der Filter bezieh. der Schlammschicht entsprechend mittels der Hähne regeln zu können. Das zum Reinigen bezieh. Absüssen des Filtrirmaterials dienende Rohr *n* mündet in ein Ueberlauf-

rohr *O* und führt, mit diesem vereint, nach dem Gefässe *M*. Bei der Benutzung des Apparates werden zunächst die Verschlussvorrichtungen geschlossen gehalten. Nachdem das Filtrirmaterial eingebracht ist, wird der Hahn im Rohre *n* geöffnet und möglichst reines, heisses Wasser durch die Filter geschickt. Sobald dies in genügender Weise geschehen und das Wasser völlig abgelaufen ist, wird der Hahn im Rohre *n* geschlossen, in *e* und *f* geöffnet und das Gefäss möglichst ununterbrochen mit Saft beschickt. Anfangs arbeitet der Apparat nur mit dem Ueberdrucke, welcher dem Höhenunterschiede des Saftspiegels im Gefässe *F* und der des Rohres *d* entspricht. Sobald aber durch Ablagerung von Schlamm der Widerstand der Filterschicht zunimmt, muss naturgemäss die Ausflussgeschwindigkeit abnehmen. Schliesst man alsdann den Hahn im Rohre *f* und öffnet den Hahn im Rohre *g*, so wird sich die Ausflussgeschwindigkeit wieder steigern. Bei abermals zunehmendem Geschwindigkeitsverluste öffnet man alsdann den tiefer gelegenen Lufthahn und schliesst den bisher benutzten Hahn u. s. f. Bei entsprechender Länge des Rohres *d* kann man demzufolge trotz bedeutender Vermehrung des Filterwiderstandes stets dieselbe Ausflussgeschwindigkeit bezieh. dieselbe Menge filtrirten Saftes durch Verlängerung der saugenden Saftsäule erzielen und in Folge dessen das Filter fast bis zur Unbrauchbarkeit ausnutzen. Ist das Filter unbrauchbar geworden, so zieht man den Saft durch Rohr *c* ab, süsst alsdann durch Rohr *n* in bekannter Weise aus und erneut das Filtrirmaterial.

E. Schulze in Amsterdam (*D. R. P. Nr. 29 044) verwendet, um das Uebertreten des Dampfes aus den Druckgefässen (Montejus) in die Filterpressen zu verhindern, ein Gehäuse, dessen unterer, nach den Filterpressen führender Stutzen durch ein am Schwimmer hängendes Ventil verschliessbar ist[1]). — G. Pröber in Gutschdorf (*D. R. P. Nr. 27 598) beschreibt einen Meldeapparat für Saftdruckgefässe.

Für Filterpressen empfiehlt E. L. Hertel in Wurzen (*D. R. P. Nr. 24 431) einen Druckwalzenverschluss.

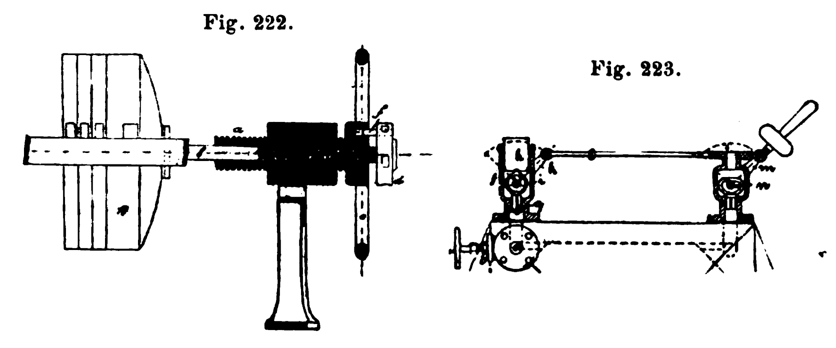
Der Filterpressenverschluss von J. Blancke in Merseburg (*D. R. P. Nr. 28 754) besteht aus zwei Spindeln (Fig. 222 S. 785). Die Spindel *a* ist mit einem sehr groben, mehrgängigen Gewinde versehen, mittels dessen sie schnell heraus- und hineingeschraubt werden kann. In ihr liegt die Spindel *b*, welche mit einem ganz feinen Gewinde versehen und mit dem Kopfstück *k* der Presse verbunden ist. Die Spindel *a* ist mit dem Handrade *c* und die Spindel *b* mit der Scheibe *d* versehen. Die Nabe des Handrades *c* ist mit einem Schlitze *e* versehen, in welchem der in der Scheibe *d* befestigte Stift *f* eingreift. Das Schliessen der Presse geschieht durch wenige Umdrehungen des Handrades *c*, worauf mittels der Spindel *b* der Verschluss noch fester bedeckt wird. Das Oeffnen der Presse geschieht in umgekehrter Weise. Die Scheibe *d* ist

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *204.

noch mit einem Mitnehmerstift *f* versehen, welcher sich in dem Schlitze *e* des Handrades *c* bewegt, wodurch ermöglicht wird, dass bei Drehung der einen Spindel die andere Spindel an der Drehung mit theilnehmen kann.

Um nach Wegelin und Hübner in Halle (*D. R. P. Nr. 27 553) die Wirkung des auf den Ausflusskanal *a* (Fig. 223) gesetzten Entluftungsventiles vom Arbeiter unabhängig zu machen, ist dasselbe mit einem Schwimmer *h* verbunden, welcher ausserhalb des Pressraumes

Fig. 222. Fig. 223.



liegt, also durch den Pressdruck nicht zusammengedrückt werden kann und sich erst dann hebt, wenn nach Entfernung aller Luft die Flüssigkeit in den Behälter *f* steigt. Ferner ist *g* mit der Sperrdaumenwelle *i* versehen, welche durch das Gestänge *k l m* mit dem Einlassventile oder -Hahn *n* so verbunden ist, dass nach Absperrung von *n* der durch *o* zugelassene Dampf oder die Pressluft durch *g* nicht entweichen kann.

Auf die Beschreibung einer Anzahl weiterer Filterpressen muss verwiesen werden [1]). — O. Puvrez in Leuze (*D. R. P. Nr. 27584) beschreibt einen Filtrirapparat mit getheilten Rahmenräumen [2]).

F. Hulva [3]) bespricht die Behandlung der Puvrez'schen Rinnenfilter (vgl. J. 1882. 729; 1883. 706). Man hat vor Allem darauf zu halten, dass die Säfte recht heiss filtriren, dass die Beutel, welche aus einem besonders zu diesem Zwecke gefertigten und durch Jahre in der grossen Praxis allerwärts erprobten und bewährten Gewebe bestehen, nicht länger als jedesmal 3 bis 4 Stunden arbeiten, dass ferner die vor dem Einlegen in die Rinnen stets gründlich durchfeuchteten Beutel nicht durch Ueberdruck zu sehr angespannt werden, so dass der Finger beim Auftupfen noch einen Eindruck bewirkt, und dass endlich die Schläuche nach jedesmaligem Gebrauch nicht heftig ausgerungen, sondern einfach umgestülpt mittels Abstreifen oder Abbürsten des Schlammes in Wasser abgeschweift werden. Die Trennung der einzelnen

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *248.
2) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 13 S. *59.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1883 S. *734.

Rinnenfilter durch Scheidewände von Rassmus ist als Verbesserung zu bezeichnen. Um eine rasche Entleerung der gebrauchten und auszuwechselnden Beutel zu bewirken, falls durch zu langen Gebrauch oder aus einer anderen Ursache ein zu langsames Ablaufen derselben stattfindet, kann man sich auch der Einrichtung Figur 224 bedienen. Zu diesem Zweck wird die Rinne ebenfalls nur für eine Reihe nebeneinanderliegender Beutel hergestellt, wodurch es möglich ist, das sonst frei bleibende Ende der Beutel mittels eines an der dem Einlauf gegenüberliegenden Wand befindlichen und durch dieselbe hinausgehenden Stutzens durch einen Hahn *H'* zu verschliessen, welchen man öffnet, nachdem der Einlaufhahn *H* geschlossen ist. Damit die Entleerung des Inhaltes der Beutel noch vollkommener von Statten geht, gibt man den Rinnen vom Einfluss- zum Entleerungshahn einen Fall von etwa 100 Millim. und zwar mehr oder weniger je nach der Länge der Beutel. Alle Entleerungshähne *H'* münden in ein Sammelrohr, welches den trüben Saft nach einem passenden Punkte der vorhergehenden Arbeit abführt. — Endlich

Fig. 224.

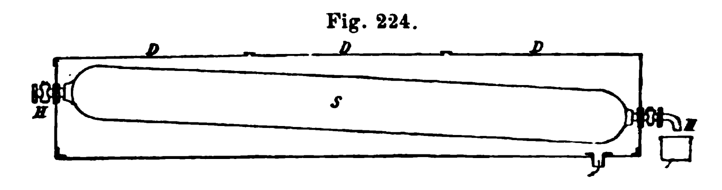
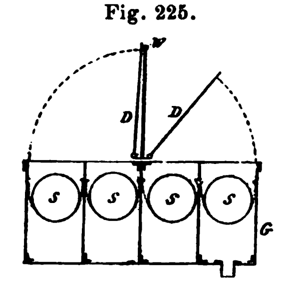


Fig. 225.

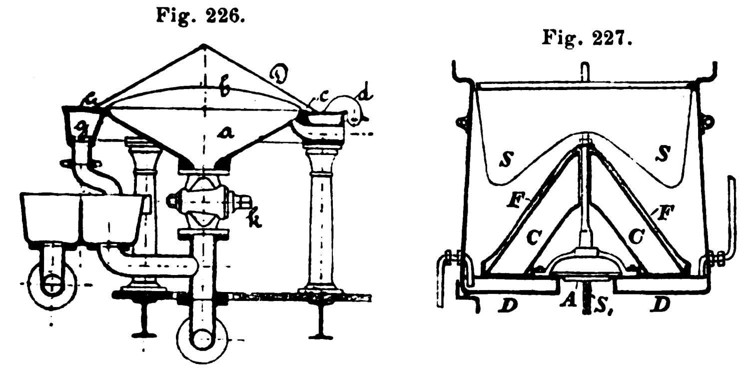


ist auch Fürsorge getroffen, um bei der bedeutenden Oberfläche der filtrirenden Beutel die Abkühlung des Saftes möglichst zu verhindern und zwar durch das Verschlusssystem Fig. 225. Eine Thüre *D*, welche in einem oder zwei Flügeln sich öffnet und welche je nach dem Umfange des Rinnenfilters aus 2 oder 3 Theilen besteht, wird an einem Längseisen befestigt, welches in der Mitte des Rinnenfilters angebracht ist. Wenn man diese Thüre öffnen will, um u. A. die Schläuche *S* auszuwechseln, so legen sich die Theile mittels der eisernen Stange *W* gegeneinander, an welche sie zeitweilig mittels eines kleinen Hakens und eines kleinen beweglichen Ringes befestigt werden. Die Thüre lässt sich auch an den langen Seitenwänden des Filters anbringen und beim Oeffnen einfach nach Aussen aufklappen. Hulva hat sich zwar in der Praxis nicht davon überzeugen können, dass bei regelrechtem Arbeiten der Rinnenfilter eine irgend wesentliche Abkühlung der Säfte eintritt, ist sogar der Meinung, dass durch das Verschlusssystem einige nicht zu unterschätzende Vorzüge des Verfahrens, nämlich die durch die offene Lage der Rinnen bedingte leichte Zugänglichkeit und die Möglichkeit einer stetigen Ueberwachung der Arbeit beeinträchtigt werden dürfte.

A. Perret in Roye (*D. R. P. Nr. 26 087) hat sein Schwammfilter patentirt erhalten (J. 1883. 710).

Bei dem Uebersteigfilter von P. Vonhof in Sachsenberg (D. R. P. Nr. 29 028) filtrirt die Flüssigkeit durch eine wagerecht liegende convexe Filtrirfläche in der Richtung von unten nach oben, während der Filtrationsrückstand sich in einer Vertiefung unter derselben ansammelt, ohne die weitere Filtration zu beeinträchtigen. Das Filtrirgefäss *a* (Fig. 226) ist mit dem Filtertuche *b* überspannt und mit einem um ein Gelenk *d* drehbaren Deckel *D* bedeckt. *D* ist am Rande durch einen mit Löchern versehenen Ring *c* verstärkt, welcher mittels mehrerer von

Fig. 226. Fig. 227.



aussen angesetzter Hebelexcenter auf den Rand des Gefässes gepresst wird und so das Tuch eingeklemmt hält. Das Gefäss ist ringsum mit einer Abflussrinne *g* umgeben. Das Zuführungsrohr für die Flüssigkeit mündet dicht unter der Filtrirfläche; der sich abscheidende Schlamm wird zeitweise durch den Hahn *k* abgelassen.

A. Leupold in Dresden (*D. R. P. Nr. 25 097) beschreibt eine Schleuder zum Filtriren von Flüssigkeiten, bei welcher die reinigende Filtrirmasse durch die Centrifugalkraft nach aussen getrieben wird und die zu reinigende Flüssigkeit dagegen ihren Weg in der Richtung von dem Umfange nach der Achse des drehenden Kessels durch die Filtrirmasse nimmt.

Der Filtrirapparat für Zuckersäfte von T. Trivier in Quevaucamps (*D. R. P. Nr. 27 958) besteht aus einer Säule mit drei oder mehr übereinanderliegenden Einzelfiltern, welche mittels einer Schraube auf einander gedichtet und zum Zwecke des Auswechselns mittels Kettenwalzen gehoben und gesenkt werden können. Jedes Filter besteht aus einem kurzen Cylinder mit Dampfdoppelboden *D* (Fig. 227), in welchem der Saft zuerst ein gewöhnliches Sackfilter *S* und darauf einen aus 2 konischen Siebbecken zusammengesetzten, hohlen, mit Asbest oder auch Knochenkohle, Sand oder dergl. gefüllten und mit Filtertüchern *F* überkleideten Doppel-Konus *C* durchzieht. Unter dem Ablassventile *A* eines jeden Filters ragt die Spitze einer Stange S_1 von dem darunterliegenden

Filter empor, so dass die Ventile sich öffnen, wenn die Filter aufeinander gesetzt werden, und beim Abheben auf ihren Sitz zurückfallen [1]).

Ueber die Verwendung der Schwefligsäure (vgl. J. 1883. 706) sind die Ansichten noch sehr verschieden. Während C. Pöleke [2]), Brumme [3]), Schirmer [4]) u. A. günstig über die Wirkung derselben berichten, haben Freeden [5]), Bergmann u. A. [6]) ungünstige Erfahrungen gemacht und Türke [7]) ist zu der festen Ueberzeugung gelangt, dass bei normalen Rüben die Arbeit mit Schwefligsäure und Filtration über Puvrez' Rinnenfilter anstandlos geht, glaubt aber, dass bei abnormen Rüben die Anwendung von Schwefligsäure eine Filtration wenigstens des Dicksaftes über Knochenkohle nothwendig macht.

Bittmann [8]) glaubt, dass die deutsche Zuckerindustrie über die Knochenkohle über kurz oder lang ebenso zur Tagesordnung übergehen wird wie über die Schwefligsäure. Eine Fabrik bei Hildesheim wandte in der vorigen Betriebszeit weder Knochenkohle, noch Schwefligsäure an. Die Dünnsäfte wurden durch Filterpressen geschickt und direkt eingedickt. Die Hauptsache war und ist immer eine gute Saturation; ob diese Saturation, welche allerdings eine sehr sorgfältige sein muss, mit Schwefligsäure ausgeführt wird oder mit Kohlensäure, ist vollständig gleichgültig. Die Fabrik hatte einen ausserordentlich schönen und aschengünstigen Zucker, der ihr sehr gut bezahlt wurde. Die Melasse war ausgezeichnet und unterschied sich in keiner Weise von einer Melasse, wie sie in der bestgeleiteten Rohzuckerfabrik über Knochenkohle verarbeitet wurde. Bittmann ist überzeugt, dass in der nächsten Betriebszeit eine ganze Reihe von Fabriken sich damit beschäftigen wird, die Schwefligsäure aus der Fabrik hinauszuwerfen, und ebenso auch die Knochenkohle. — Pellet [9]) spricht ebenfalls für Wegfall der Knochenkohle bei Verwendung der Puvrez'schen Rinnenfilter

Eissfeldt [10]) ist der Ansicht, dass heute gar nicht mehr soviel über Knochenkohle filtrirt wird, wie früher. Wenn man Zucker kauft, der über Knochenkohle filtrirt sein soll, so ist dies häufig mehr dem Namen nach geschehen; denn wenn man in der Anwendung der Knochenkohle so sehr sinkt, dass nur eine mechanische Filtration übrig bleibt, dann kann man die Knochenkohle auch ganz beseitigen und in diesem Falle wird die Konkurrenz der Zucker, welche mit Schwefligsäure gearbeitet sind, eine sehr leichte sein. Wenn man aber ein Maass von

1) Vgl. Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 13 S. *69.
2) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 36.
3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 379.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 738.
5) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 378.
6) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 743.
7) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 377.
8) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 288, 746.
9) Sucrerie indig. 1884 Nr. 22.
10) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 289.

Knochenkohle anwendet, wie man es früher regelmässig that, dann steht die schwefligsaure Arbeit weit hinter derselben zurück. Die Verkäuflichkeit der Zucker gegenüber den mit Knochenkohle filtrirten ist durchaus nicht entscheidend.

L. Batut[1]) untersuchte die Wirkung der Schwefligsäure auf Rübensaft. Wie die in folgender Tabelle (S. 790) zusammengestellten mit Diffusionssaft ausgeführten Versuche zeigen, lieferte die Behandlung mit Schwefligsäure und zweimalige Saturation mit 2 Proc. Kalk eine starke Ausscheidung stickstoffhaltiger Verbindungen. Betrachtet man nur die Gesammtsumme, 0,077 Grm., der gefällten Substanzen, so wird man sich fragen können, ob es ein Vortheil sei, sich diese besonderen Kosten aufzuerlegen, um schliesslich nur zu einer kaum schätzbaren, sogar bestreitbaren Vergrösserung des Reinheits-Quotienten zu gelangen, wenn man der Unvollkommenheit der analytischen Methoden, über welche die Zuckerchemie gegenwärtig noch verfügt, Rechnung trägt, und zu einer Verringerung der für die verschiedenen Abschnitte der Reinigung nothwendigen Kalkmenge. Der Unterschied von einigen Milligrammen (0,015 Grm.) zwischen den Stickstoffbeträgen der nach dem gewöhnlichen Verfahren und der mit Schwefligsäure behandelten Säfte kann jedoch auf die Krystallisation des Zuckers einen bedeutenden Einfluss haben. Die Erklärung der Starrheit der Füllmasse ist noch zu finden; man weiss wohl, dass sie im Allgemeinen von einer zu alkalischen Behandlung und der Gegenwart organischen Kalks herrührt; aber bestimmt man diesen, so findet man kaum einige Tausendstel; die Reinheit der Füllmasse ist normal; die Füllmasse jedoch ist starr. In einigen Fällen genügen also sehr kleine Mengen von gewissen Substanzen, um die physikalische Constitution der Zuckerprodukte tief zu ändern. Die Diffusionssäfte wie die Presssäfte gehen nach der Behandlung mittels Schwefligsäure nur mehr schwer in Gährung über. Auf die Dauer ist die Behandlung der Schwefligsäure in Schwefelsäure von einer Glykosebildung begleitet, doch findet dieses nur bei Luftzutritt statt. Der erhaltene Dicksaft enthielt nur Spuren von Kalk. Um die Schwefligsäure als Entfärbungsmittel anzuwenden, soll man sie in den dritten Körper des Verdampfungsapparates einführen.

Höpfner[2]) hat trotz sorgfältigster Arbeit in den mit Schwefligsäure behandelten Säften einen höheren Aschegehalt erhalten.

Aus den Versuchen von H. Bodenbender[3]) über das Verhalten der sogen. geschwefelten Zucker beim Lagern in kleinen Haufen ergibt sich, dass die untersuchten Zucker, einerlei ob mit oder ohne Anwendung von Schwefligsäure dargestellt, keine irgendwie nennenswerthe Invertirung erlitten haben. Ob unter anderen Verhält-

---

1) La sucrerie indig. 24 S. 16 und 76; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 142; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 13 S. 117.

2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 294.

3) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 559.

Bestimmte Stoffe	Normalsaft ohne jede Behandlung	Saft nach SO_2 und Filtration 2 Proc.	Normalsaft nach zweimaliger Saturation 3 Proc. CaO	Saft + SO_2 ohne Trennung des Niederschlages, zweimalige Saturation mit 3 Proc. CaO	Saft + SO_2 und Filtration, zweimalige Saturation mit 2 Proc. CaO
Gewicht des Liters	1030,3	1031,3	1025,8	1026	1026
Zucker in 100 Kubikcentim.	6,640	6,360	6,000	6,110	6,110
Glykose „	0,135	0,135	0,110	0,101	0,108
Asche „	0,522	0,495	0,514	0,495	0,495
Stickstoff „	0,071	0,062	0,047	0,041	0,032
Organische Stoffe „	0,432	0,323	0,079	0,163	0,105
Trocken-Rückstand	7,800	7,375	6,750	6,910	6,850
Zucker in 100 Trockensubstanz	85,13	86,24	88,89	88,42	89,19
Asche „	6,69	6,71	7,02	7,17	7,22
Organische Substanzen in 100 Trockensubstanz	8,18	7,05	4,09	4,41	3,59
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
SO_2 { Gefällte Trockensubstanz in 100 Kubikcentim.	—	0,077 Grm.	—	—	—
SO_2 { Stickstoff in 100 Trockensubstanz	—	11,855	—	—	—
SO_2 { Gefällter Stickstoff in 100 Kubikcentim.	—	0,00913	—	—	—
1. Saturation { Gefällte Trockensubstanz in 100 Kubikcentim.	—	—	5 Grm.	5 Grm.	3,80 Grm.
1. Saturation { Stickstoff in 100 Trockensubstanz	—	—	0,420	0,580	0,740
1. Saturation { Gefällter Stickstoff in 100 Kubikcentim.	—	—	0,021	0,029	0,028
2. Saturation { Gefällte Trockensubstanz in 100 Kubikcentim.	—	—	0,92	0,80	0,55
2. Saturation { Stickstoff in 100 Trockensubstanz	—	—	0,168	0,151	0,162
2. Saturation { Gefällter Stickstoff in 100 Kubikcentim.	—	—	0,0015	0,0012	0,0009
Gesammter gefällter Stickstoff in 100 Kubikcentim.	—	0,00913 Grm.	0,0225 Grm.	0,0302 Grm.	0,289 Grm.

nissen der Aufbewahrung, z. B. in grossen Haufen lagernd, die Zucker invertirt worden wären, lässt sich nicht ermessen. Die gefundenen Schwefligsäuremengen sind sehr verschieden, doch gilt auch für sie, dass die geschwefelten Zucker nicht durchweg reicher daran sind, als die nicht geschwefelten. Schwefligsäure war in allen geschwefelten Zuckern in grösserer Menge als in den nicht geschwefelten nachzuweisen; wo sie sich in den letzteren zeigte, mag sie aus den Saturationsgasen oder, da ihre Nachweisung durch die Entbindung von Schwefelwasserstoff geschah, aus Schwefel-Metallen, z. B. Schwefelkalium, Schwefelcalcium abstammen.

Zu gleichem Zwecke von P. Degener[1]) ausgeführte Versuche ergaben, dass die mit Hülfe von Schwefligsäure unter Ausschluss von Knochenkohle hergestellten Zucker, vorausgesetzt, dass sie eine schwache Alkalität haben, in ihrer Haltbarkeit sich nicht von den ohne Schwefligsäure, aber mit Knochenkohle hergestellten wesentlich unterscheiden; dass beide Zuckergattungen, sobald keine alkalische, sondern vielmehr eine neutrale Reaction vorhanden ist, in weit höherem Maasse dem Verderben unterliegen, wobei ein etwaiger Gehalt an schwefligsauren Salzen conservirend wirken wird, jedenfalls aber eine grössere Haltbarkeit der mit Knochenkohle bewirkten Zucker nicht erkannt werden kann; dass bei saurer Reaction aber, verursacht durch freie Schwefligsäure, nach den darüber bereits vorhandenen Untersuchungen eine rasche Inversion von Zucker eintreten muss, welche in ihrer Grösse von derjenigen über- oder unterschritten werden kann, welche organische Säure bei freiwilliger Zersetzung organischer Substanz bewirken können.

Görz[2]) hebt hervor, dass man in England zur Herstellung der Farine Rohrzucker mit Rübenzucker gemischt verwendet. Es geschieht das in dem Verhältniss 1 : 1; man ist sogar soweit gegangen, $^1/_4$ Rohrzucker und $^3/_4$ Rübenzucker zu nehmen, wobei allerdings bessere Rohrzucker zur Verwendung kommen müssen. Diese Farine haben noch den honigartigen Geruch, welcher von den englischen und auch von den amerikanischen Consumenten absolut verlangt wird. Es ist nun die Frage, wenn Deutschland nach England geschwefelte Zucker ausführt und diese mit den Rohrzuckern gemischt zu Farinen verarbeitet werden, ob da vielleicht dieselbe Erscheinung eintritt, die sich bei dem Demerara-Zucker gezeigt hat, d. h. ob der honigartige Geruch verloren geht und die Consumenten sich weigern werden, diesen Zucker weiter zu gebrauchen. Wenn wir nun geschwefelte Zucker nach England schicken und es sich herausstellt, dass diese bei der Verarbeitung mit Rohrzucker dem letzteren den honigartigen Geruch wegnehmen, wie es bei mangelnder Vorsicht vorkommen kann, ja vielleicht den Geruch noch mehr verschlechtern, so würde das doch auf den ganzen Handel mit Deutschland sehr empfindlich zurückwirken.

---

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 565.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 743.

Nach Bodenbender[1]) ist die Frage, ob die Knochenkohle durch Saturation mit Kohlensäure oder Schwefligsäure zu ersetzen ist, gar nicht zu erörtern. Zweifellos ist sie dadurch nicht zu ersetzen. Es fragt sich aber, ob man die Knochenkohle vielleicht hervorragend zur Dicksaftfiltration verwenden soll. Dass ohne Knochenkohle mehr Melasse entsteht, ist wohl zweifellos. Beweisen doch die Raffinerien die Wichtigkeit der Anwendung von Knochenkohle. Es ist an der Zeit, entschieden Front zu machen gegen eine Vermischung aller möglichen Dinge. Zuerst wurde Kies empfohlen, dann Schwefligsäure, dann Puvrez'sche Filter und Filterpressen und schliesslich sagt man, es ist nichts weiter zur Saftreinigung nöthig als Kalk. Wenn einige Fabriken mit Schwefligsäure in diesem Jahre gut, andere schlecht gearbeitet haben, so muss man sich fragen, worin liegen diese Erscheinungen. Bodenbender ist zu der Ansicht gekommen, dass in diesem Jahre in Folge der Zusammensetzung von Rüben das sogenannte schwere Kochen viel leichter auftritt als in anderen Jahren. Die Rüben sind theilweise sehr reif geworden, theilweise nothreif und es wird in den Blättern viel mehr Alkali abgestossen sein als in anderen Jahren; das beweisen die Füllmasse und die Zuckerzusammensetzungen. Der Zucker ist in diesem Jahre ärmer an Asche. Er hat in früheren Jahren immer schon die Erfahrung gemacht, dass bei solchen Rüben, welche wenig Alkali enthalten, an Stelle der Alkalisalze Kalksalze in die Säfte eintreten. Sind Alkalisalze nicht genügend vorhanden, so neutralisirt sich die organische Säure durch Kalk. Da nun viele Fabriken so zusammengesetzte Rüben haben, so reichen sie auch mit Schwefligsäure nicht aus. Die organischen Säuren, die Kalksalze, welche im Safte verbleiben, wandern ins Vacuum und bewirken das schwere Kochen; ob es bestimmt organische Salze sind, weiss man allerdings nicht. Es ist nur durch Versuche entschieden, dass, wenn man die Kalksalze durch irgend etwas zersetzt, die Erscheinung des Schwerkochens geringer wird. Nur diejenigen Fabriken, die mit Knochenkohle arbeiten, haben diese Erscheinung weniger oder gar nicht (vgl. J. 1883. 713). Dies liegt darin, dass durch Anwendung von Knochenkohle nicht allein organisch-saurer Kalk durch Absorption entfernt, sondern auch durch das aus der Stickstoffkohle frei werdende Ammoniak zersetzt wird, indem das entsprechende Ammoniaksalz entsteht, welches das Kochen nicht erschwert. Alle Nachtheile, welche dieses Jahr durch Anwendung von Schwefligsäure auftreten, kann man nicht genau ermessen; einige von den mit Schwefligsäure arbeitenden Fabriken sollen sehr gute Resultate erzielen, andere nicht. Ein Faktor, die Ausbeute an Nachprodukten, fehlt noch gänzlich zur Beurtheilung. (Von den im vorigen Jahre ohne Knochenkohle arbeitenden 150 Fabriken sollen 50 bereits zur Knochenkohle zurückgekehrt sein.) Hulwa und Sickel[2]) (vgl. J. 1883. 708) treten ebenfalls für die

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 971.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 972.

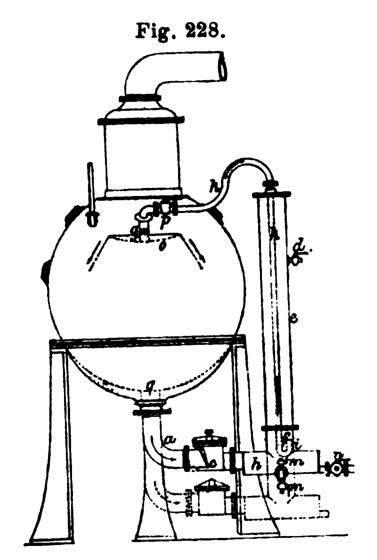
Beibehaltung der Knochenkohle ein (Verarbeitung der Knochenkohle s. Knochen).

Nach D. Crispo in Gent (*D. R. P. Nr. 26 499) werden zur Zerstörung des braunen Farbstoffs der Syrupe, welcher durch Oxydation des Rübenfarbstoffes und des Zuckers hervorgerufen werden und dementsprechend sich auch umgekehrt durch Reduction wieder beseitigen lassen soll, die Syrupe mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure und darauf zur Wiederentfernung des entstandenen Zinksulfats mit Schwefelbaryum in sehr geringem Ueberschusse behandelt, wobei Schwefelzink und Baryumsulfat als unlösliche Niederschläge ausfallen. Bei der Behandlung von Fruchtzucker nach diesem Verfahren wird der Zinkstaub durch Eisenfeilspäne ersetzt. Zur Durchmischung des Syrups mit dem Zinkpulver und der Schwefelsäure dient ein liegender cylindrischer Kessel mit zwei Rührwellen, welche mittels in Schraubenlinien angeordneter Bürsten die Wandungen des Kessels bestreichen und so eine vollkommene und schnelle Mischung des Zinkstaubes mit dem Syrup herbeiführen. Eine Inversion des Zuckers durch die Schwefelsäure soll unter diesen Verhältnissen nicht eintreten.

Die Reinigung der Rübensäfte mit Elektricität (s. d.) verspricht wenig Erfolg.

Verdampfung. J. P. Liebe in Dresden (*D. R. P. Nr. 27 614) hält es für sehr vortheilhaft, in den Vacuumapparaten die zu verdampfende Flüssigkeit in fortwährender Bewegung zu erhalten. Zu diesem Zwecke ist am Boden der Pfanne ein Knierohr *a* (Fig. 228) befestigt, an welches ein nach aussen sich öffnendes Ventil *c* und an dieses das Rohr *h* mit dem Stutzen *i* sich anschliesst. Das oben verschlossene Rohr *e* umgibt das Rohr *k*, dessen Ende *g* in das Vacuum und dessen unteres umgebogenes Ende in den Stutzen *i* mündet. Zwei Hähne *m* dienen zum Probenehmen, ein Hahn *n* zur Beschickung und Entleerung des Apparates. Sobald der Absperrhahn *p* geöffnet ist, setzt man die Luftpumpe in Thätigkeit und lässt bei *n* die zu verdampfende Flüssigkeit durch Rohr *k* in das Vacuum so lange eintreten, bis die Röhren *a*, *h*, *i* gefüllt sind und die Flüssigkeit bei *q* sichtbar wird; dann schliesst man *n*. Nunmehr sperrt man den Hahn *p*, öffnet das Hähnchen *d* und lässt in den Cylinder *e* Luft eintreten. Sobald das Pfeifen der letzteren beendet ist, schliesst man *d*; öffnet man jetzt den Hahn *p*, so strömt die

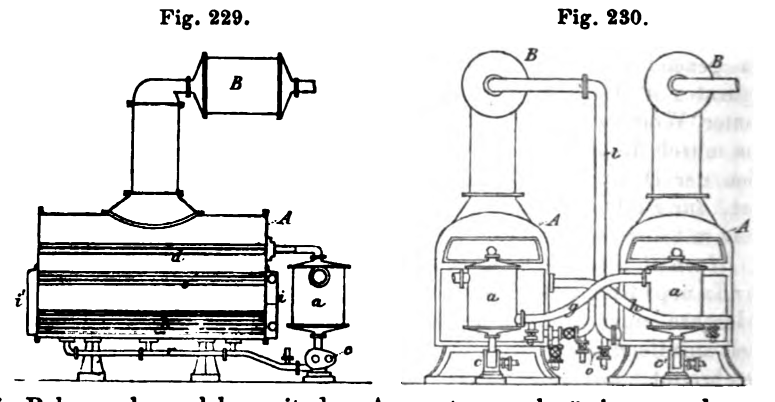
Fig. 228.



über *f* stehende Flüssigkeit, ohne dass der Stand der Flüssigkeit bei *q* verändert wird, durch *k* nach *g* hinüber, fliesst über die Schale *o* und die Heizfläche nach *q* und *a* zurück, geht durch das Ventil *c* nach *h*, steigt über die Einströmungsöffnung *f* und wird hier durch *k* nach dem Vacuum gezogen. Die im Rohre *e* befindliche, anfangs mit *q* in gleicher Höhe stehende Flüssigkeit befindet sich beim Betriebe in fortwährendem Steigen und Fallen über der Einströmungsöffnung *f*. Das Einströmen der Flüssigkeit bei *f* in das Rohr *k* und das Ausströmen bei *g* erfolgt stossweise. Soll eine ununterbrochene Ausströmung bei *g* stattfinden, so legt man das Rohrsystem *a* und *h* mit Ventil *c* tiefer, wie die punktirten Linien dies andeuten. Durch theilweise Oeffnung des Hahnes *n* kann nach Belieben die verdampfende Flüssigkeit durch frische fortgesetzt ergänzt werden. Zur Entleerung des Vacuums schliesst man den Hahn *p*, öffnet den Hahn *d* und lässt bei *n* abfliessen. Die im Knie *a* zurückbleibende Flüssigkeit rinnt, nachdem *n* und *d* geschlossen und *p* wiederum geöffnet worden ist, in *h* zusammen. Man öffnet, sobald *p* wiederum geschlossen ist, *d* und *n*. Das Vacuum selbst wird demnach im Kochgefässe als solches erhalten.

In ähnlicher Weise empfiehlt J. Görz in Berlin (*D. R. P. Nr. 25 335) die Verdampfkörper *A* (Fig. 229 bis 231, letztere grösser) mit 3 Rohrsystemen zu versehen; eine Pumpe *c* saugt den Saft am Boden durch

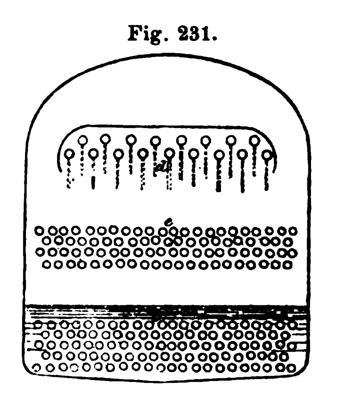
Fig. 229. Fig. 230.



ein Rohr *r* ab, welches mit dem Apparate zweckmässig an mehreren Punkten in Verbindung steht. Die angesaugte Flüssigkeit tritt durch das Druckrohr in das oberste Rohrsystem *d*, dessen Röhren an ihrer unteren Seite feine Oeffnungen haben, aus denen sie in fein vertheiltem Zustande, als Sprühregen, austritt und auf die Heizrohre *e* fällt, welche oberhalb der Flüssigkeit liegen. Hier tritt auf den heissen Oberflächen der Röhren eine energische Verdampfung der herabregnenden Flüssigkeit ein und sie gelangt in wesentlich entwässertem Zustande dann wieder in den unteren Theil des Apparates, wo sie sich mit dem Bestande vereinigt, neue Wärme von dem, diesen durchziehenden, Heizsystem *b* aufnimmt und den Kreislauf von Neuem beginnt. Der Heizdampf wird

in den Heizapparat *a* geleitet und geht von diesem durch das Rohr *g* nach dem Heizapparat *a'*, von da gelangt er durch das Rohr *h* in eine an der vorderen Kopfseite des Apparates *A* befindliche Kammer *i*, welche durch eine horizontale Scheidewand in zwei getrennte Theile getheilt ist, so dass der Dampf aus der oberen Abtheilung von *i* zunächst in das mit diesem verbundene Rohrsystem *e*, auf welches die Flüssigkeit oder der Saft herabregnet, gelangt. An der Rückseite von *A* ist eine gleiche Kammer *i'*, wie an der Vorderseite angebracht, jedoch ist dieselbe nicht durch eine Scheidewand abgetheilt, sie vermittelt vielmehr die Verbindung des Heizrohrsystems *e* mit dem System *b*, in welches also der Dampf nach dem Verlassen von *e* eintritt. Nachdem der Dampf auch dieses Heizrohrsystem durchzogen hat, kann man ihn, wenn seine Wärme genügend ausgenutzt ist, aus der unteren Abtheilung von *i* durch einen Condensationstopf entlassen, oder man lässt ihn noch mittels des Rohres *k* nach dem Apparate *A'* ziehen, um noch dessen Rohrsystem *e'* zu heizen. Mit *o* sind Hähne zum Ablassen von Condensationswasser bezeichnet. Bei dem gezeichneten Zweikörperapparate wird das Rohrsystem *b'* des Apparates *A'* durch die in *A* entwickelten Dämpfe geheizt, die in bekannter Weise zunächst einen Abscheideapparat *B* durchziehen, und dann mittels Rohr *l* dahin geleitet werden. Die hier erfolgende Condensation der Dämpfe wird durch die Brüdenpumpe, wohin das Rohr *l'* führt, zur Bildung des Vacuums unterstützt, während der Apparat *A'* direkt mit der Luftpumpe in Verbindung steht.

Fig. 231.



Nach R. Ilges in Bayenthal (*D. R. P. Nr. 29019) erfolgt die Verdampfung unter Druck, indem die Flüssigkeit die wagerechten Siederohre einer Reihe geschlossener Verdampfkörper, sie nur zum Theil anfüllend, durchströmt, auf diesem Wege, in niedrigen Schichten ausgebreitet, fortwährend verdampft, und die entwickelten Dämpfe immer wieder zur Verdampfung des ununterbrochen weiter gelaufenen Restes der Lösung in einem folgenden Körper und unter einem geringeren Drucke benutzt werden. Die Flüssigkeit beschreibt in jedem Verdampfkörper einen langen zickzackförmigen Weg. Unter jeder wagrechten Reihe von Rohren *defg* (Fig. 232 S. 796) befindet sich ein Steg *ch* mit einer Leiste *bg*. Die Grösse dieser beiden Theile ist an der einen und anderen Seite des Kessels abwechselnd verschieden, so dass gleichzeitig die Flüssigkeit einer ganzen Reihe sich über die niedrigen Leisten *g* der kleineren Stege *h* auf die mit hohen Leisten *b* besetzten grösseren Stege *c* ergiesst und dementsprechend die einzelnen unter einander liegenden Rohrreihen nach einander auf hin- und hergehendem

Wege durchfliesst. Der Uebertritt sowohl der zu verdampfenden Lösung, wie auch des Condensationswassers aus einem Verdampfkörper in den folgenden erfolgt durch Sackrohre *kmn* und *uvw*. Die Heizdämpfe werden innerhalb der Heizräume mittels horizontaler Bleche, welche abwechselnd an den Enden unterbrochen sind, auf einem Zickzackwege an den Siederohren entlang geführt, während die Saftdämpfe vor ihrem Eintritt in den folgenden Körper in den Domen *D* entwässert werden. — Der Verdampfapparat kann auch zur Verdampfung von Lösungen unter geringem Druck und bei niedrigen Temperaturen benutzt werden, indem man für den Heizraum des ersten Körpers gering gespannte Dämpfe verwendet und im Heizraum des letzten Körpers mittels Luftpumpe eine Druckverminderung herstellt.

F. Rothe Söhne in Bernburg (*D. R. P. Nr. 25 408 u. 29 077 theilt den Verdampfapparat mit liegenden Heizröhren durch eine wagerechte Scheidewand *a* (Fig. 233 und 234) in zwei Räume, um den Gesammtquerschnitt des Heizraumes zu vergrössern.

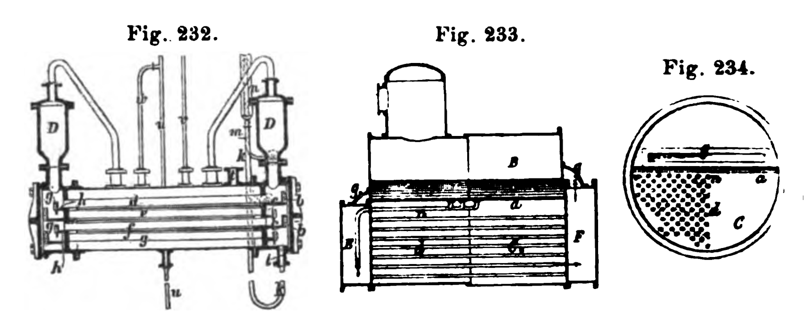


Fig. 232. Fig. 233. Fig. 234.

Der untere Raum *C* enthält eine Anzahl liegender, in den vorgebauten Kammern *E* und *F* ausmündender Röhren *d* und steht durch Krümmer *g* mit dem oberen Flüssigkeitsraume *B* in Verbindung, während durch die Rohrgruppe *n* eine Verbindung des Raumes *B* mit Kammer *E* geschaffen wird, oder gleichfalls Krümmer g_1 angewendet werden, wobei dann die Rohre *n* fortfallen können, so dass eine Bewegung der Flüssigkeit, wie durch Pfeile angedeutet, eintreten kann. In dem von der Flüssigkeit gänzlich getrennten Raume *C* wird Dampf eingelassen, welcher die von der Flüssigkeit ausgefüllten Röhren *d* und die Unterseite der Scheidewand *a* bestreicht. Ausserdem bestreicht der Dampf die Rohrwände der Kammer *C*, durch welche eine Wärmestrahlung auch in die in den Vorkammern *E* und *F* enthaltene Flüssigkeit vermittelt wird. Die Verdampfung soll noch wesentlich durch die Bewegung der Flüssigkeit unterstützt werden, welche aus *B* durch die Röhren *n*, die Vorkammer *E* und von hier durch die Röhren *d* und die Kammer *F* und dann durch den Krümmer *g* nach *B* zurückgelangt. — Der Apparat hat sich in Körbisdorf bereits bewährt [1]).

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 726.

F. Rath in Neuhaldensleben (*D. R. P. Nr. 26 498) theilt bei Verdampfapparaten mit liegenden Heizröhren den Saftraum in mehrere mit einander verbundene Abtheilungen, welche ihre besonderen Heizrohrbündel erhalten, so dass die Säfte diese Kammern durchlaufen, die Strömung des Dampfes in den Heizrohrbündeln jedoch entgegengesetzt jener der Säfte ist. Bei Verdampfapparaten mit stehenden Röhren, bei welchen also der Dampf die Röhren umspült, theilt er den Dampfraum in mehrere mit einander verbundene Kammern und lässt gleichfalls die Säfte, der Richtung des Dampfes entgegen, durch die betreffenden in den einzelnen Kammern liegenden Rohrbündel strömen.

E. Mik[1]) beschreibt einen Vacuumapparat mit Plattenheizung, — A. Dujardin[2]) einen Dreikörperapparat mit stehenden Heizröhren. — R. Deeley[3]) baute für die Zuckerraffinerie in San Francisko einen 14 Meter hohen Riesen-Vacuumapparat.

E. Leclercq in Remicourt (*D. R. P. Nr. 25 225) construirte eine Aufsatzhaube mit Schwimmerventil für Vacuumapparate, um das Ueberkochen zu verhüten, — G. Pröber in Gutschdorf (*D. R. P. Nr. 27 363) einen entsprechenden Saftfänger.

Schleuderapparate werden von A. Mayer in Gross-Zinkendorf (*D. R. P. Nr. 25 362) und W. Bergmann in Königsberg (*D. R. P. Nr. 27 479) angegeben. — V. J. Ortmans in Brüssel (*D. R. P. Nr. 27 118) beschreibt eine Schleuder mit Dampfvertheilungsvorrichtung zum Decken des Zuckers (vgl. J. 1883. 730).

Apparate zum Decken des Zuckers werden ferner von A. Siegert in Puschkowa (*D. R. P. Nr. 24 503) und Haesendonck in Brüssel (*D. R. P. Nr. 25 533) angegeben (vgl. S. 803).

Raffinerie. J. Bock[4]) hält die Angaben von G. Stade (vgl. J. 1883. 732) für ungenau, Letzterer[5]) weist den Angriff entschieden zurück.

H. Briem[6]) macht ebenfalls Mittheilungen über den Betrieb einer Raffinerie. In derselben wurde als erstes Produkt ausser dem in der eigenen Fabrik erzeugten Rohzucker sehr viel Kaufzucker verwendet. Das zweite Produkt der eigenen Fabrik wurde in der Schmelzpfanne dem ersten Produkte beigemischt. Ausserdem wurden die eigenen Nachprodukte und der grösste Theil des sogen. Abraumzuckers von den Tischen und der Abkratzzucker von den Broden hier zugesetzt. Dieser Zucker wurde in heissem Wasser aufgelöst und der verdünnteren Klärelösung, wenn die betreffenden Klärefilter zum Absüssen oder Abstellen gelangten, mit Kalk aufgekocht, durch Filterpressen getrieben und als sogen. unfiltrirte Raffinadekläre (IV) mit einer durch-

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 8 S. *1 und *206.
2) Publication industr. 30 S. *117.
3) Scient. Amer. 1884 S. *351.
4) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 187.
5) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 894.
6) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 190.

schnittlichen Reinheit von 96,4 dem Filterthurme zugeführt. Spodium fanden etwa 60 bis 70 Proc. Verwendung; je zwei Filter liefen zusammen und wurden alle 18 Stunden gewechselt. Im Ganzen waren 8 Filter in Betrieb für Raffinade und besseren und minderen Syrup. Nach dem Durchfliessen der Filter wurde die Raffinadekläre als filtrirt (V) wieder untersucht und ausser einer durchschnittlichen Verdünnung von 2,4° Brix und schönerer Farbe, Spiegel und Glanz, in dem Safte selbst keine nachweisbare Verbesserung im Durchschnitte gefunden; der Quotient betrug wie ehedem 96,8, als nachweisbare Aufbesserung 0,4. Diese filtrirte Kläre (V) ergab die Raffinade-Füllmasse (VI), welche einen durchschnittlichen Wassergehalt von 12 bis 13 Proc. und einen Quotienten von 96,8 aufwies; auch hier wurden im Laufe der Zeit Füllmassen von nur 94,7 Quotient, seltener 98,3 beobachtet. Die Füllmasse (je zwei Sude ergaben eine Füllung) blieb in Formen gefüllt zuerst im Füllhause stehen und wurde später auf den Boden geschafft, um daselbst die Syrupe daraus abzuziehen und weiter durch Decken auf „Weiss“ zu verarbeiten. Der zuerst abtropfende Syrup wurde besonders so lange aufgefangen, als derselbe einen durchschnittlichen Quotienten von 91,7 besass, und fand als Raffinade-Grünsyrup (VII) je nach Bedarf zu sogen. minderem Syrup auf Lomps oder, wenn frische Filter angestellt wurden, vereint mit Lomps-Mittelsyrup zu besserem Syrup auf Melis Verwendung. Nach längerem Abtropfen besserte sich die Farbe und die Zusammensetzung, so dass ein Raffinade-Mittelsyrup (VII) gewonnen wurde, welcher vermöge seiner grösseren Reinheit (im Mittel 97), mit noch 94 Quotient nochmals filtrirt, später Melis ergab, oder zur Decke für Lomps Verwendung fand. Zeigte sich der Abtropfsyrup schon beinahe farblos und überschritt den Quotienten 99, so wurde derselbe als Decksyrup zum Boden zur weissen Arbeit gebraucht. Der Raffinade-Mittelsyrup (VIII), aufgekocht und mit erstem Absüsswasser verdünnt, wurde nochmals filtrirt und ergab den filtrirten besseren Syrup (IX), woraus dann die Melis-Füllmasse (X) mit einem Quotienten von 92,3 gekocht wurde, deren Wassergehalt 10 bis 11 Proc. ausmachte. Da das verwendete Material verschieden rein war, wurde auch verschiedene Melis-Füllmasse erhalten, solche mit 94,5 Quotient, aber auch solche mit bloss 89,8 Quotient. Zu filtrirtem schlechterem Syrup (XI), welcher auf Lomps gekocht wurde, wurden zumeist Raffinade- und Melis-Grünsyrupe verwendet, welche verdünnt, aufgekocht und filtrirt wurden; auch fand hier der später zu erwähnende Lomps-Mittelsyrup und der bessere Ablauf von den Schleudern (von der Piléfabrikation) Verwendung; sehr gemischtes Material, sehr verschiedene Waare und solcher Syrup (XI) hatte im Mittel 90,0 Quotient, die gewonnene Lomps-Füllmasse (XII) zeigte im Quotienten Schwankungen von 87,8 bis 93,4, ihr Wassergehalt betrug durchschnittlich 9,5 Proc. Der Wassergehalt zeigte auch Unterschiede von 8 bis 11 Proc., je nachdem diese Füllmasse, in Formen gefüllt, um später zu Deckzucker verwendet zu werden, oder geschleudert, Pilézucker für den Handel geben sollte. Man

erhielt nun weiter 4 Syrupe, von denen die Grünsyrupe (XIII und XIV) mit einem schwankenden Quotienten von 74,3 bis 86, gemischt mit schlechteren Absüsswässern, als erstes Reserveprodukt eingekocht wurden, oder noch einmal eingekocht und geschleudert wurden, dagegen die Mittelsyrupe XV und XVI von Lomps und Pilé neuerdings filtrirt und mit durchschnittlichem Quotienten von 86,4 eingekocht und wieder Lomps und Pilémasse ergaben. Wurde der Abtropfsyrup von Lomps schon hell, so fand er unter dem Namen halbgedeckter Lompssyrup (XVII), mit mittlerem Quotienten 94,6, Verwendung zu Melis-Füllmasse, wie der Raffinade-Mittelsyrup. — Sind nun die Säfte schon zum zweiten Male auf Lomps gekocht, so werden schliesslich die abtropfenden Grünsyrupe derartig zähflüssig, dass ein Kochen auf Korn unmöglich wird, und selbst ein „blank" Ablassen keinen Erfolg mehr hat. Solche Säfte (XIII und XIV) wurden dann mit schlechten Absüsswässern, Abwaschwässern als erstes Reserveprodukt (XVIII) (in anderen Fabriken zweites Produkt genannt) in kleinere eiserne Reserven gekocht und nach längerem oder kürzerem Stehen (etwa 8 Tage) geschleudert. Einerseits wurde der Zucker als Zusatz in der Schmelzpfanne benutzt, andererseits der Ablauf davon (XIX), welcher immerhin noch einen Quotienten von 70,2 aufwies, neuerdings eingekocht. In grösseren Reserven der Ablauf XIX längere Zeit (etwa 3 Wochen) der Krystallisation überlassen, ergab dann das zweite Reserveprodukt (XX), welches gleichfalls einerseits Zucker, andererseits Ablauf (XXI) ergab, welcher mit Reinheitsdurchschnitt 64,7 eingekocht, noch freiwillig krystallisirte und nach noch längerem Liegen das dritte Reserveprodukt (XXII) lieferte. Dieser Ablauf (XXIII) hätte vermöge seines mittleren Quotienten wohl nach langer Zeit freiwillig krystallisirt, wurde jedoch der Beschleunigung halber der Osmosirung unterworfen.

In der folgenden Zusammenstellung sind für jegliche Produkte die Mittelwerthe wie die Grenzzahlen angeführt:

[illegible]	Wasser-gehalt	Trocken-substanz	Polaris. Zucker	Gesammt-Nicht-Zucker	Quotient Reinheit	Auf 100 Zucker Nichtz.	Verwendung zu
I) Erstes Produkt aus Rohfabriken.							
Durchschnitt von 45 Proben	1,89	98,1	95,7	2,41	97,5	2,51	Nr. IV
Maximum	1,13	—	97,6	1,27	—	—	
Minimum	2,64	—	95,7	2,41	—	—	
II) Zweites und drittes Produkt (Nachprodukte).							
Durchschnitt von 37 Proben	2,09	97,9	94,0	3,91	96,0	4,16	Nr. IV
Maximum	1,14	—	95,9	2,96	—	—	
Minimum	2,78	—	90,6	6,62	—	—	
III) Abnehm- oder Abraumzucker vom Boden.							
Durchschnitt von 8 Proben	5,88	94,2	92,0	2,12	97,6	2,30	Nr. IV
Maximum	3,94	—	94,6	1,46	—	—	
Minimum	7,40	—	90,3	2,30	—	—	

	Wassergehalt	Trockensubstanz	Polaris. Zucker	Gesammt-Nicht-Zucker	Quotient Reinheit	Auf 100 Zucker Nichtz.	Verwendung zu
IV) Unfiltrirte Raffinadekläre.							
Durchschnitt von 20 Proben	49,7	50,3	48,5	1,8	96,4	3,71	Nr. V
Maximum	—	53,2	52,2	1,0	98,1	—	
Minimum	—	50,2	47,3	2,9	94,3	—	
V) Filtrirte Raffinadekläre.							
Durchschnitt von 20 Proben	52,1	47,9	46,4	1,5	96,8	3,23	Nr. VI
Maximum	—	49,0	48,1	0,9	98,3	—	
Minimum	—	49,3	46,7	2,6	94,7	—	
VI) Raffinade-Füllmasse.							
Durchschnitt von 20 Proben	13,2	86,8	84,1	2,7	96,8	3,21	Arbeit
Maximum	—	86,4	84,9	1,5	98,2	—	auf
Minimum	—	87,9	84,0	3,9	95,5	—	„Weiss"
VII) Raffinade-Grünsyrup.							
Durchschnitt von 20 Proben	28,8	71,2	65,3	5,9	91,7	9,03	Nr. IX
Maximum	—	70,0	65,5	4,5	93,6	—	und XI
Minimum	—	72,0	64,2	7,8	89,1	—	
VIII) Raffinade-Mittelsyrup.							
Durchschnitt von 20 Proben	31,4	68,6	66,6	2,0	97,0	3,00	Nr. IX
Maximum	—	69,1	68,5	0,6	99,1	—	mit „Ab-
Minimum	—	69,5	65,2	4,3	93,8	—	süss"
IX) Filtrirter besserer Syrup.							
Durchschnitt von 20 Proben	53,9	46,1	43,2	2,9	93,7	6,71	Nr. X
Maximum	—	45,0	42,9	2,1	95,4	—	
Minimum	—	45,8	42,2	3,6	92,1	—	
X) Melis-Füllmasse.							
Durchschnitt von 13 Proben	11,0	89,0	82,2	6,8	92,3	8,27	weiterer
Maximum	—	87,5	83,5	4,0	95,4	—	Arbeit a.
Minimum	—	90,6	81,4	9,2	89,8	—	„Weiss"
XI) Filtrirter schlechter Syrup.							
Durchschnitt von 20 Proben	50,6	49,4	44,5	4,9	90,0	11,01	Nr. XII
Maximum	—	45,3	41,2	4,1	92,7	—	
Minimum	—	50,0	44,2	5,8	88,4	—	
XII) Lomps-Füllmasse.							
Durchschnitt von 14 Proben	9,5	90,5	82,3	8,2	90,9	9,96	Lomps,
Maximum	—	90,3	84,4	5,9	93,4	—	Deck- u.
Minimum	—	91,3	80,2	11,1	87,8	—	Pilézucker
XIII) Lomps-Grünsyrup.							
Durchschnitt von 20 Proben	24,4	75,6	60,0	15,6	79,3	26,00	Nr.
Maximum	—	77,0	63,4	13,6	82,3	—	XVIII
Minimum	—	76,2	56,6	19,6	74,3	—	
XIV) Ablauf von Pilé- oder Schleuder-Grünsyrup.							
Durchschnitt von 20 Proben	27,5	72,5	59,6	12,9	82,2	21,64	Nr.
Maximum	—	74,4	64,1	10,3	86,1	—	XVIII
Minimum	—	75,3	59,8	15,5	79,4	—	und XI
XV und XVI) Lomps-Mittelsyrup (Abtropf-) und Schleuder-Mittelsyrup.							
Durchschnitt von 20 Proben	27,0	73,0	63,1	9,9	86,4	15,69	Nr. XI
Maximum	—	71,0	65,0	6,0	91,5	—	
Minimum	—	76,1	62,1	14,0	81,4	—	

	Wasser-gehalt	Trocken-substanz	Polaris. Zucker	Gesammt-Nicht-Zucker	Quotient Reinheit	Auf 100 Zucker Nichtz.	Verwendung zu
XVII) Halbgedeckter Lompssyrup.							
Durchschnitt von 20 Proben	29,6	70,4	66,6	3,8	94,6	5,70	Nr. X und IX
Maximum	—	69,9	68,6	1,3	98,1	—	
Minimum	—	71,3	65,3	6,0	91,5	—	
XVIII) Erstes Reserveprodukt.							
Durchschnitt von 17 Proben	2,88	97,1	94,0	3,12	96,8	3,32	Nr. IV
Maximum	2,71	—	95,0	3,29	—	—	
Minimum	2,77	—	93,8	3,43	—	—	
XIX) Ablauf vom ersten Reserveprodukte.							
Durchschnitt von 20 Proben	19,2	80,8	56,8	24,0	70,2	42,23	Nr. XX
Maximum	—	80,3	59,4	20,9	73,9	—	
Minimum	—	81,4	53,9	27,5	66,2	—	
XX) Zweites Reserveprodukt.							
Durchschnitt von 8 Proben	2,24	97,8	94,2	3,56	96,3	3,77	Nr. IV
Maximum	2,34	—	95,6	2,06	—	—	
Minimum	2,92	—	92,4	4,58	—	—	
XXI) Ablauf vom zweiten Reserveprodukte.							
Durchschnitt von 15 Proben	18,4	81,6	52,8	28,8	64,7	54,54	Nr. XXII
Maximum	—	84,8	57,6	27,2	67,9	—	
Minimum	—	80,8	49,8	31,6	61,6	—	
XXII) Drittes Reserveprodukt.							
Durchschnitt von 5 Proben	2,50	97,5	93,2	4,30	95,6	4,61	Nr. IV
Maximum	1,90	—	94,4	3,21	—	—	
Minimum	3,27	—	91,3	5,43	—	—	
XXIII) Ablauf vom dritten Reserveprodukte.							
Durchschnitt von 12 Proben	18,5	81,5	50,7	30,8	62,2	60,75	Osmosirt zu Nr. XXIV
Maximum	—	81,4	53,3	28,1	65,4	—	
Minimum	—	80,7	48,4	32,3	60,0	—	
XXIV) Viertes Reserveprodukt.							
Durchschnitt von 2 Proben	3,31	96,6	92,3	4,39	95,6	4,75	Nr. IV
Maximum	3,38	—	92,3	4,32	—	—	
Minimum	3,23	—	92,3	4,47	—	—	
XXV) Ablauf vom vierten Reserveprodukte.							
Durchschnitt von 8 Proben	18,9	81,1	50,6	30,5	62,3	60,27	weiterer Osmose
Maximum	—	80,3	50,8	29,4	63,2	—	
Minimum	—	82,3	50,4	31,9	61,1	—	

E. Pechnik in Skrivan (D. R. P. Nr. 29750) empfiehlt folgendes Verfahren zum Raffiniren von Rohzucker: Der Rohzucker von etwa 87 bis 90 Proc. Rend. wird in einer Auflöspfanne in Wasser mittels eines offenen Dampfrohres auf 66 bis 67° Sacch. (Balling) aufgelöst, mit 0,1 Proc. Kalk geklärt und sodann mittels der in der Auflöspfanne befindlichen Dampfschlange oder des Doppelbodens langsam aufgekocht, so dass alle fremden Substanzen zu einer dichten Masse gerinnen. Diese Lösung, welche den Quotienten 96 hat, wird durch Filterpressen geleitet und über 60 bis 65 Proc. Spodium filtrirt. Dadurch wird der Reinheitsquotient auf 97,5 bis 98 erhöht. Der reine Saft (Klärsel)

wird auf Primaraffinade oder Würfel verkocht und dieselben entweder wie gewöhnlich am Boden oder in Schleudern in 1 bis 1½ Stunden mit Deckklärsel oder mit Dampf gedeckt. Der hiervon gewonnene Grünsyrup, welcher einen Quotienten von 90,5 hat, wird mit dem Wasser der Formwäsche auf 64 bis 66° Sacch. (Balling) verdünnt, mit 0,2 Proc. Kalk bis zu 100° aufgekocht und entweder als Nachlauf über die Raffinadefilter oder besonders filtrirt und zu Deckzucker verkocht. Diese Masse wird entweder am Boden in den Formen oder in Schleudern mit Deckklärsel gedeckt. Dieselbe hat einen Quotienten von 94,5. Der halb gedeckte bessere Syrup des Deckzuckers, sowie der halb gedeckte Syrup der Raffinade, welcher einen Quotienten von 95,5 bis 96 hat, wird in die Auflöspfanne als Einwurf geleitet. Der zuletzt abfliessende weisse Syrup wird als Vordecke verwendet. Der zuerst abfliessende Grünsyrup des Deckzuckers dagegen, welcher einen Quotienten von etwa 86 hat, wird osmosirt, hierbei der Quotient um 4 bis 5 verbessert, sodann durch die Absüsswasser der Filter auf 13 bis 14° Sacch. verdünnt, mit 0,75 Proc. Kalk gut aufgekocht, bis auf einen Kalkgehalt von 0,014 Proc. aussaturirt und diese Lösung (womöglich als Dünn- und Dicksaft) über 40 Proc. Spodium filtrirt. Der Quotient der Lösung ist 91,8; sie wird auf Rohzucker (erstes Produkt) gekocht, in Kessel oder Segmente gefüllt und ausgeschleudert. Dieser Zucker zeigt bis 96 Proc. und wird sogleich in die Auflöspfanne zum Rohzucker und halb gedeckten Syrup eingeworfen. — Der von diesem Rohzucker (erstes Produkt) gewonnene Syrup (Quotient 79 bis 80), wird mit dem Grünsyrup des Deckzuckers zusammen gemengt, abermals osmosirt, mit den Absüsswässern der Filter auf 13 bis 14° Sacch. verdünnt, mit ¾ Proc. Kalk versetzt, gut gekocht, saturirt, filtrirt und abermals auf Rohzucker (erstes Produkt) gekocht. Dieses wird so lange wiederholt, bis der Quotient des Deckzuckergrünsyrups auf 73 bis 75 herabgesunken ist. Dann erst ist die Raffinadegewinnung beendet und es wird der letzte Grünsyrup von dem Rohzucker (erstes Produkt) als zweites Produkt eingekocht, von welchem man etwa 1, höchstens 2 Proc. des eingeworfenen fremden Rohzuckers erhält. Das gewonnene Osmosewasser wird bis auf 78° Sacch. (Balling) eingedickt und als Melasse mit einem Quotienten von 58 bis 60 verkauft. — Statt den beim Decken der Raffinade-Brode oder -Würfel abfliessenden Grünsyrup in der angegebenen Weise zu Deckzucker und den vom Deckzucker herrührenden Grünsyrup zu zweitem Produkte zu verarbeiten, kann ersterer Syrup auch mit dem Absüsswasser der Filter auf 10 bis 12° Sacch. verdünnt, mit ½ Proc. Kalk gut gekocht, sodann zur Saturation geleitet, bis auf 0,014 Proc. Kalk aussaturirt, die Lösung filtrirt und dieselbe zum Auflösen des Rohzuckers und der halb gedeckten Syrupe anstatt Wasser in die Auflöspfanne verwendet werden. Die auf 66 bis 67° Sacch. gebrachte und gut geklärte Lösung (Klärsel) wird durch eine Schlammpresse geleitet, osmosirt, das Klärsel über 70 bis 80 Proc. Spodium gut filtrirt und auf Brode oder Würfel gekocht. Dieses kann so lange wiederholt werden, bis der Quotient des Grün-



syrups auf 79 bis 80 herabgesunken ist, worauf man diesen letzteren erst als Nachprodukt einkocht.

Die sogen. unbestimmbaren Verluste in Zuckerraffinerien erklärt v. Lippmann[1]) dadurch, dass ein Theil des Zuckers während des Kochens zersetzt wird.

F. Scheibler in Burtscheid (*D. R. P. Nr. 28878) beschreibt ein Deckverfahren für Zuckerbrode in der Schleuder, wobei die Trommel luftleer gepumpt wird. — F. Kröger in Köln (D. R. P. Nr. 25875) empfiehlt ein Krystallisationsgefäss für Kandiszucker mit herausnehmbaren Gestellen für die Krystallisationsfäden.

Zum Bleichen von Zucker in Krystallen oder gekörnt will O. B. Stillmann (Amer. P. Nr. 297029) denselben in einer drehbaren Trommel mit gasförmiger Schwefligsäure behandeln.

Melasseentzuckerung. Von den Fortschritten auf diesem Gebiete ist besonders das mit Kalk bewirkte Steffen'sche Ausscheidungsverfahren bemerkenswerth (J. 1883. 766). Dasselbe wird nach Angabe der Braunschweigschen Maschinenbauanstalt in Braunschweig (D. R. P. Nr. 25376) in folgender Weise ausgeführt. Man verdünnt die Melassen, Syrupe u. dergl. mit kaltem Wasser in einem mit Rührwerk versehenen Behälter. Die Temperatur dieser Lösung soll 35° nicht übersteigen, die Concentration derselben 6 bis 12 Proc. Zuckergehalt entsprechen. Von dieser kalten Zuckerlösung lässt man eine bestimmte Menge in ein mit Rührwerk versehenes Gefäss, Ansatzmaische genannt, fliessen und fügt auf je 100 Th. Zuckergehalt mittels eines Messcylinders (Tourniquet) 50 bis 100 Th. Kalkmehl, je nach der Beschaffenheit desselben, zur Bildung von Zuckerkalklösung hinzu, welche sehr rasch geschieht. Nun wird das Ganze mittels Pumpe durch sogen. Auslauge-Filterpressen gedrückt, um die Lösung von überschüssigem, nicht gelöstem Kalk zu trennen, um unnöthige Anhäufungen von Kalk in den zu gewinnenden Zuckerkalken zu vermeiden. Die von den Pressen ablaufende Zuckerkalklösung, Ansatz genannt, fliesst in Sammelbehälter. Da diese Flüssigkeit, welche sich bei der Kalkzugabe erwärmt haben kann, zu einer neuerlichen Kalkoperation bei Temperaturen unter 35° dienen soll, so wird dieselbe mittels Kühlvorrichtung auf die möglichst tiefste Temperatur gebracht. Die Abkühlung geschieht mit kaltem Wasser entweder in den bekannten Gegenstromkühlern oder durch Schlangenrohre, welche in den Sammelbehältern angebracht sind. Der in den Filterpressen zurückbleibende Kalkschlamm ist ein Abfallprodukt, welches durch kaltes Wasser entzuckert wird; man benutzt die erhaltene Auslaugeflüssigkeit gleich zur Verdünnung der Melasse im Melassemaischgefässe oder auch bei direkter Verarbeitung von rohen Pflanzensäften nach diesem Verfahren zu weiteren Saftgewinnungszwecken aus dem Pflanzenrohmateriale. Der in die Sammelbehälter gelangte, genügend kalte Ansatz wird nun in ein zweites,

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 669.

in seiner Construktion dem Ansatzmaischer ähnliches Gefäss (Zuckerkalkmaische) gebracht, welches mit dem Kalkcylinder in gleicher Verbindung wie der Ansatzmaischer steht. Man bringt eine bestimmte Menge der Zuckerkalklösung von bekanntem Gehalte hinein. Nun wird das für dieses bestimmte Zuckergewicht nöthige Kalkmehl zum Zwecke der Zuckerkalkausscheidung in die Zuckerkalkmaische aus dem Messcylinder gebracht und hier eingerührt. Auf 100 Th. Zucker in der Lösung genügen für mittlere Kalksorten und bei Temperaturen unterhalb 35^0 meistentheils 65 Th. Kalkmehl zum Ausscheiden des Zuckers. Man bestimmt sich bald ein für alle Mal die richtige Ziffer, welche nie kleiner als 30 Th., aber weniger als 100 Th. Kalkmehl auf 100 Th. Zucker in der Zuckerkalklösung sein wird. Hat man kurze Zeit das erforderliche Kalkmehl in den Ansatz eingerührt, so fällt der Zucker sofort aus. Den Brei drückt man mittels Pumpe in eine zweite Gruppe von Auslauge-Filterpressen und trennt hier den ausgeschiedenen Zuckerkalk von der Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit, welche nur geringe Mengen Zucker, aber fast sämmtliche Nichtzucker enthält, geht entweder als Abfallflüssigkeit fort, oder man lässt sie noch ein zweites Mal denselben Weg laufen, welchen der Ansatz gemacht hat, und gibt auf 100 Th. Zucker in dieser Flüssigkeit ebenfalls etwa 65 Th. Kalkmehl in der Zuckerkalkmaische zu, fängt den Niederschlag in den Filterpressen auf und lässt dann diese ablaufende Restflüssigkeit als Abfall fortlaufen. Zum Entfernen der dem Zuckerkalke noch anhaftenden Flüssigkeit wird derselbe in den Filterpressen mit kaltem Wasser gereinigt und kann man das letzte dünne Auslaugewasser ebenfalls zum Verdünnen in der Melassemaische benutzen. Der in den Filterpressen zurückbleibende gewaschene Z u c k e r k a l k wird aus den Pressen ausgeschlagen und in einer Nassmühle, etwa von der Construktion der Zuckerkalkmühlen, wie solche bei bestehenden Melasse-Entzuckerungsverfahren in Verwendung sind, mit Rübensaft, Zuckerlösungen oder Wasser zu einem Breie verrieben und nun zur Trennung des Zuckers vom Kalk geschritten. In Rübenzuckerfabriken wird dieser Brei als Scheidemat[illegible] für rohe Rübensäfte verwendet, gemeinschaftlich satuirt und auf bekan[illegible] Weise gemeinsam auf Zucker verarbeitet. Es kann aber dieser B[illegible] auch für sich allein satuirt und auf bekannte Weise auf Zucker ver[illegible] beitet werden. Da dieser Zuckerkalk, mit genügenden Mengen gelöste[illegible] freiem Zucker in Verbindung gebracht, rasch Kalkhydrat ausscheid[illegible] und eine lösliche Zuckerkalkverbindung bildet, so kann man, bevor m[illegible] den Kalk mittels Säuren ausfällt, einen Theil desselben entfernen, we[illegible] man den Zuckerkalkbrei in Zuckerlösungen oder Rübensaft einführt u[illegible] vor der Carbonation den entstandenen Niederschlag durch Filtriren u[illegible] dergl. entfernt. Die Trennung des ausgefällten Zuckerkalkes von d[illegible] anhaftenden Flüssigkeit braucht nicht bloss in Filterpressen zu geschehe[illegible] sondern kann auch durch alle jene Vorrichtungen vorgenommen werd[illegible] die sogen. Halbflüssigkeiten in feste und flüssige Stoffe abzutrennen v[illegible] mögen.

Wenn man nach Angabe der Baunschweigschen Maschinenbauanstalt (D. R. P. Nr. 26 923 und 26 925) eine wässerige Zuckerlösung mit einer Zuckerkalkverbindung, welche mehr Kalk auf Zucker enthält, als dem einbasischen Verhältnisse entspricht, in solchen Gewichtsverhältnissen mischt, dass der in der Mischung vorhandene Gesammtzucker mehr als 15 Th. Calciumoxyd auf 100 Th. Zucker in der Lösung enthält, so kann man aus dieser Lösung den Zucker durch Einbringen von Kalk bei Temperaturen unter 25° als einen in Wasser bei diesen Temperaturen schwer löslichen Zuckerkalk ausscheiden. Führt man ferner bei Temperaturen unter 35° in eine Zuckerkalklösung eine über dem einbasischen Kalkverhältnisse stehende Zuckerkalkverbindung, welche einem früheren Zuckerkalkausfällungsprocesse entstammt, ein, so kann man nahezu den ganzen Zucker des Gemisches als einen in Wasser bei Temperaturen unter 35° schwer löslichen Zuckerkalk abscheiden. In der Praxis können beide Verfahren auf gleiche Weise, wie bei dem Ausscheidungsverfahren bereits beschrieben, zur Durchführung gelangen, mit der Abweichung, dass schon in der Ansatzmasse, wo die Zuckerkalklösung nach erfolgter Abkühlung derselben auf Temperaturen unter 35° — direkt durch Eintragen im ersten Falle von Kalkmehl, im zweiten von Zuckerkalk — gebildet wird, zur Ausscheidung des Zuckerkalkes geschritten werden kann, ohne vorher die Zuckerkalklösung durch Filtration u. dergl. vom überschüssigen Kalke befreien zu müssen. Der auf die eine oder andere Weise ausgefällte Zuckerkalk wird in Filterpressen o. dgl. von der Flüssigkeit getrennt. Da man eine entsprechende Menge Zuckerkalk zur Abscheidung des Zuckers aus seinen wässerigen Lösungen wieder benutzt, so wird diese Menge in den Filterpressen nicht rein gewaschen, sondern für sich in einer der bekannten Saccharatmühlen zu einem Breie vermischt. Als Maischflüssigkeit nimmt man entweder Waschwasser von der Saccharatreinigung, oder die zur Ausfällung des Zuckers vorhandene Zuckerkalklösung oder Zuckerlösung. Dieser so abgetrennte Zuckerkalk wird m Zwecke der Zuckerkalkausscheidung benutzt. Der andere Theil s ausgefällten Zuckerkalkes wird in den Filterpressen mit Wasser bei mperaturen unter 35° gut gewaschen und es ist nun der weitere Verf der Verarbeitung des Zuckerkalkes auf Zucker so, wie dieser bei n Ausscheidungsverfahren vorhin beschrieben ist. Wird der Zucker wässerigen Zuckerlösungen mit Hilfe von Zuckerkalk und Kalkmehl ein unlöslicher Zuckerkalk abgeschieden, so bringt man zu der Zuckerng in den Ansatzmaischer eine solche Menge Zuckerkalk ein, dass h etwa 20 Minuten der gelöste Kalkgehalt zum gesammten gelösten ker nicht mehr steigt und ein kleiner Ueberschuss von ungelöstem kerkalke vorhanden bleibt. Auf 100 Th. Zucker in der Lösung ügen gewöhnlich 30 Th. Kalkmehl und gebraucht man weniger, n sehr feines Kalkmehl und eine gute Maischvorrichtung vorhanden mehr, wenn schlechtere Kalksorten, gröberes Mehl und mangelhafte schvorrichtung benutzt werden. Wird kein Kalkmehl, sondern zum

Ausfällen des Zuckers aus der Zuckerkalklösung nur Zuckerkalk benutzt. so führt man so lange Zuckerkalk in die Lösung ein, bis nahezu aller Zucker ausgefällt ist. Die Mengen Zuckerkalk, welche hierzu nothwendig werden, hängen von der Zusammensetzung desselben, d. h. von den Mengen des an Zucker gebundenen Calciumoxydes ab. Zuckerkalk fällt aus wässerigen Zuckerlösungen bei Abwesenheit von Alkohol niemals in der Weise aus, dass der in die Zuckerlösung unter was immer für Bedingungen und Umständen eingebrachte Kalk direkt mit dem Zucker eine unlösliche und ausfallende Zuckerkalkverbindung bei Temperaturen beliebig unter 35° zu bilden vermag, sondern derart, dass vorher der Kalk mit dem Zucker eine lösliche, mit Kalk gesättigte Zuckerkalkverbindung bilden muss und erst dann bei Temperaturen beliebig unter 35° bei Gegenwart oder Zuführung genügender Mengen Kalk die Bildung und Ausfällung einer unlöslichen Zuckerkalkverbindung erfolgen kann. Wenn man nun unter bestimmten Bedingungen für rasche Bildung von gesättigten Zuckerkalklösungen sorgt und auch die Temperaturbedingungen für Zuckerkalkabscheidung durch Kalk aus solchen Zuckerkalklösungen eingehalten werden, so können diese beiden Perioden so rasch auf einander folgen, dass man die Kalkeintragung, welche für die Bildung der gesättigten Zuckerkalklösung einerseits, und jene, welche für die Ausscheidung des Zuckerkalkes aus solchen Lösungen andererseits nothwendig ist, gemeinschaftlich und auf einmal vornehmen kann. Diese Bedingungen bestehen darin, dass man die Anfangstemperaturen der wässerigen Melasse-, Syrup- oder Pflanzensaft-Zuckerlösung so niedrig hält und den Zuckergehalt der wässerigen Lösung so beschränkt, dass jene Kalkmenge, welche zur Bildung der gesättigten Zuckerkalklösung und der Ausfällung von Zuckerkalk aus solchen Lösungen hinreicht und in die wässerige Zuckerlösung gemeinschaftlich eingebracht wird, durch die hierbei frei werdende Wärme der Flüssigkeit noch auf Temperaturen beliebig unter 35° belässt. Für die Fällung des ganzen Zuckers hat man für 100 Th. Zucker nur 50 Th. Kalk nöthig und es steigert sich der Kalkbedarf mit den Unvollkommenheiten in der Mischung von Zuckerlösung und Kalk und mit der mehr oder weniger guten Kalksorte, sowie auch durch die beschränkte Vollkommenheit der Kühlvorrichtungen, wobei man für 100 Kilogrm. Zucker 15000 W.-E. für frei gewordene Wärme durch den zur Fällung nöthigen Kalk rechnet. Man kann auch so vorgehen, dass in ein und derselben wässerigen Zuckerlösung eine ganze oder theilweise Ausfällung des Zuckers vorgenommen werden kann, dass man neue Mengen von Zucker in diese Flüssigkeit einführt und durch Einbringen von Kalk neuerdings zur Ausfällung von Zuckerkalk schreitet, somit dieselbe Flüssigkeit als wiederholtes Lösungsmittel für den Zucker in Verwendung kommt und der Zucker durch den jeweilig eingeführten Kalk immer zur Ausfällung gelangt, gerade so, als wäre der zur Ausfällung gelangte Zucker von vornherein auf einmal in der Flüssigkeit aufgelöst worden. Alle nach vorstehenden Methoden erhaltenen Abfallflüssigkeiten, wenn diese noch Zucker

enthalten, sind immer mit Kalk gesättigte Zuckerkalklösungen, welche durch Einführen weiterer Mengen Kalk zur Zuckerkalkausscheidung herangezogen werden.

Bärthlein[1]) hat mit dem Ausscheidungsverfahren in der Zuckerfabrik Sarstedt Melassen der verschiedensten Zusammensetzung, probeweise selbst indische Melassen, mit bestem Erfolge verarbeitet. Der möglichst reine Kalkstein wird hier in Oefen bei möglichst hoher Temperatur vollständig gebrannt, abgekühlt auf ein Brechwerk gebracht, welches denselben in nussgrosse Stücke zerkleinert, von da auf einen Mahlgang. Ein Vorsichter scheidet sodann die grösseren Stücke ab und führt dieselben wieder dem Mahlgange zu, während das feine Pulver auf eine Hauptsiebmaschine gelangt, welche das fertige Pulver dem Kalktrichter zuführt. Von letzterem aus gelangt es dann zur weiteren Verwendung. Während 25wöchentlicher Arbeit hat sich herausgestellt, dass ein Zuckergehalt der Melasselösung von 7 Proc. der geeignetste ist. Lösungen von niedrigerem Gehalt zu nehmen, ist nicht räthlich, da alsdann unnöthiger Weise der Wasserverbrauch gesteigert wird; stärkere Lösungen anzuwenden, ist nicht anzurathen, weil man dann grössere Mengen Aetzkalkpulver eintragen muss; man erhält eine dicke Flüssigkeit, in welcher, weil dieselbe zu schwer beweglich ist, der Aetzkalk gar nicht mehr zur Wirkung kommt. — Das Auflösen der Melasse geschah seither in einem besonderen Rührwerke; in neueren Anlagen wird man die Melasse im Hauptapparate, in sogen. Kühlmaischen auflösen. Wenn man aber die Schwierigkeiten berücksichtigt, welche schlecht zersetzten Rüben entstammende Melassen beim Auflösen verursachen, so ist es vortheilhafter, einen besonderen Apparat zu verwenden. Benutzt man die Kühlmaischen dazu, so kann man in die Lage kommen, bei Melassen schleimiger Natur für den Auflösungsprocess viel Zeit zu verlieren. Sind die 7procentigen Melasselösungen in den cylindrischen Kühlmaischen auf etwa 15° abgekühlt, so fängt man an, Kalk einzutragen und zwar in solchen Mengen, dass sich die Temperatur der Flüssigkeit nicht wesentlich über 15° erhöht. Beim Eintragen des ersten Postens beobachtet man Temperaturerhöhungen von 6 bis 8°; da aber der Kühler eine sehr grosse Kühlfläche besitzt, so ist es möglich, innerhalb weniger Minuten die Flüssigkeit um diese wenigen Wärmegrade wieder abzukühlen. Man kann so fortgesetzt mit dem Eintragen des Kalkes vorgehen. Die ersten Kalkmengen lösen sich auf; fährt man mit dem Zusatze fort, so beobachtet man, dass immer stärkere weisse Niederschläge entstehen, und es tritt sehr bald der Punkt ein, wo sämmtlicher Zucker ausgefällt ist. Um im Betriebe diesen Punkt genau inne zu halten, ist es räthlich, einen kleinen Theil des im Kühlmaischer enthaltenen Gemisches abzufiltriren und zu polarisiren. Um das gefällte Saccharat von der Lauge zu trennen, pumpte man die Maische unter möglichst hohem Drucke in Filterpressen hinein, maischte das

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 748.

Saccharat mit Wasser auf und setzte noch eine kleine Menge Kalkpulver hinzu, weil in Folge des Aufmaischens geringe Zersetzungen eintreten, schickte dann diese neue Maische durch Nachpressen und erzielte so schliesslich ein gleichmässiges Saccharat mit einer Reinheit von 96 Proc. Bequemer sind gut construirte Auslaugepressen. Man machte dabei zuerst den Fehler, dass man so wie mit Vorpressen arbeitete, d. h. man erzeugte feste Kuchen. Da aber die Auslaugefähigkeit sehr gering war, so ist man jetzt bestrebt, die Pressen unter geringerem Drucke zu füllen, um weiche lose Kuchen zu erhalten. Der Druck, unter welchem man jetzt die Pressen füllt, soll im Allgemeinen nicht 1,5 Atm. übersteigen; man erhält hierbei gleichmässige und gute Ausbeute.

In Sarstedt konnte man in den Kühlmaischer 250 Kilogrm. Melasse in Form von 7procentiger Lösung hineinbringen und setzte dieser das Kalkpulver in 10 bis 12 Posten zu, so dass im Durchschnitte auf 100 Kilogrm. Melasse 85 Kilogrm. Aetzkalk verwendet wurden. In letzter Zeit ist es möglich gewesen, auch mit 70 Kilogrm. auszukommen. Die auf diese Weise erhaltenen Saccharate wurden, nachdem dieselben aus den Pressen entfernt waren, durch eine Schnecke zum Aufreiben zu einer Mühle gebracht; auf diese Weise wurde eine Milch erhalten, welche ziemlich regelmässig 50 Proc. Brix zeigte. Der Zuckergehalt dieser Milch war 10 bis 11 Proc., der Kalkgehalt 15 bis 17 Proc. Die Reinheit war im Durchschnitte zwischen 95 und 96, sehr häufig über 96, ja 98 gewesen; die Menge des im grossen Betriebe erhaltenen Saccharates beläuft sich für 100 Kilogrm. Melasse auf etwa 450 Kilogrm., entsprechend 3,6 bis 3,8 Hektol. Zuckerkalkmilch. Die bei der ersten Arbeit des wiederholten Aufmaischens des Saccharates und bei der Arbeit in der Auslaugepresse erhaltenen Laugen lässt man hinausgehen; sie zeigen einen Zuckergehalt von 0,8 bis 0,6 Proc., so dass man auf 100 Th. Zucker der Melasse in den Laugen 7,2 bis 8 Proc. verliert. Nachdem das S a c c h a r a t von der Lauge befreit ist, wird der A u s l a u g e p r o c e s s begonnen. Die ersteren unreineren Waschwässer lässt man noch zu den Laugen gehen, benutzt die späteren reineren Waschwässer zum Auflösen der Melasse und richtet sich dies so ein, dass man geradezu diejenige Menge Wasser erhält, welche man nöthig hat, um die Melasse auf 7 Proc. Zucker zu verdünnen. Die einzigen Verluste, welche bei der Ausscheidung in Betracht kommen, sind also die in der Lauge, welche aus der Maische abgeschieden wird, stattfindenden. Diese Verluste lassen sich auf verschiedene Weise verringern. Zunächst ist es selbstverständlich Hauptsache, dass man den Zucker möglichst vollständig fällt dadurch, dass man ganz bestimmt berechnete Mengen von Aetzkalkpulver einträgt; ferner dass man eine Temperatur einhält, welche 15° nicht übersteigt, dass man ferner das Saccharat in der Presse mit möglichst kaltem Wasser auswäscht und womöglich dazu Kalkhydrat haltiges Wasser verwendet; der allerwesentlichste Punkt aber ist der, auf eine möglichst sorgfältige Arbei[illegible]lammpressen zu achten. — Die Verluste sind in den Lau[illegible]esem Verfahren nicht sehr hoch. Wenn man aber

die Abfalllaugen auf 90° erwärmt, so entsteht ein dicker Niederschlag von Saccharat; filtrirt man diesen ab und polarisirt die Flüssigkeit, so findet man in den meisten Fällen, dass dieselbe durchaus keine Rechtsdrehung mehr zeigt. Bärthlein hat in Sarstedt versucht, dieses Laugensaccharat im Grossen zu gewinnen, und darauf hinzielende Berechnungen angestellt, woraus es sich ergeben hat, dass es sehr leicht möglich ist, im Grossbetriebe sämmtlichen in den Abfalllaugen enthaltenen Zucker auf direkte und einfache Weise zu gewinnen. Die Wärme, welche der Maschinendampf, der Dampf von der Betriebsmaschine und der Dampf von der Maischpumpe liefert, reicht gerade hin, um in Sarstedt die ganze Laugenmenge auf eine Temperatur zu erhitzen, bei welcher sich sämmtlicher Zucker abscheidet. Man treibt die so gefällte Lauge durch Schlammpressen, wäscht sie mit heissem Wasser aus und erhält ein Produkt von einer Reinheit von 85 bis 88 Proc. Wenn man dasselbe in die ursprüngliche Melasselösung einträgt, so löst es sich glatt auf; man erzielt dadurch zu gleicher Zeit schon eine etwas mit Kalk versetzte Zuckerlösung und braucht in Folge dessen im Kühlmaischer einen geringeren Kalkzusatz zu machen. Die Menge dieses Saccharates ist gar nicht so unbedeutend; dieselbe betrug beispielsweise bei grösseren Versuchen in Sarstedt für 100 Kilogrm. Melasse 23 bis 25 Kilogrm. mit einem Gehalte von 3,6 Kilogrm. reinen Zuckers. Man wird diesen Weg ohnehin einschlagen müssen, wenn man bestrebt ist, die Lauge weiter zu verwerthen. Die bei diesem Verfahren entstehenden Laugen sind sehr wässerig, zeigen in der Regel 5 bis 6° Brix und es ist so ohne weiteres mit denselben nichts anzufangen; sie können höchstens eine Belästigung für die Fabrik sein. Die günstig gelegenen Fabriken, welche diese Laugen in die Flussläufe bringen können, haben nichts zu leiden; aber andere Fabriken, welche die massenhaften Laugenmengen reinigen müssen, sind darauf angewiesen, ein Verfahren zu suchen, um gleichzeitig die anwachsenden Unkosten durch den daraus zu gewinnenden Zucker zu decken. Die entzuckerten Laugen enthalten selbstverständlich nur noch eine geringe Menge Kalk, welche man mit Leichtigkeit durch Aussaturiren entfernen kann; man ist dann in der Lage, dieselben im Verdampfapparate durch sehr geringe Wärmemengen bis auf einen solchen Grad einzuengen, dass sie für die Landwirthschaft nutzbringend verwerthet werden können. — Der Tücherverbrauch belief sich während 25wöchentlicher Arbeit für 100 Kilogrm. Melasse auf 16 Pf.; an Löhnen wurden ausgegeben 46 Pf., an Kohlen 62 Pf., an Kalk 1,10 Mark, für Beleuchtung und sonstige Unkosten 10 Pf., so dass im Ganzen 2,44 Mark als Arbeitsunkosten für 100 Kilogrm. Melasse herauskommen. — Trägt man die Saccharate in Zuckerlösungen ein, so lösen sie sich glatt auf unter Abscheidung einer bestimmten Kalkmenge, welche im Saccharate enthalten ist, in Form von Kalkhydrat. Die Löslichkeit des Saccharates, wie dieselbe bei grösseren Versuchen sich herausstellt, ist folgende: Man kann in 1 Vol. einer 7procentigen Zuckerlösung 1 Vol. Zuckerkalkmilch eintragen von 16 Proc. Kalk- und

10,5 Proc. Zuckergehalt. Somit ist es leicht, grosse Kalkmengen aus den Saccharaten zu entfernen, und man hat nur nöthig, die geringe Menge Kalk, welche in Lösung gegangen ist, durch Kohlensäure zu beseitigen.

In Sarstedt wurde zunächst diejenige Menge Aetzkalk, welche saturirt werden konnte, in Form von Zuckerkalkmilch in den Saft eingetragen und saturirt; der Rest der Zuckerkalkmilch, welchen man mit Kohlensäure nicht mehr entfernen konnte, wurde in den saturirten Saft eingetragen bei einer Temperatur von 70°. Es scheidet sich fast augenblicklich der überschüssige Aetzkalk in Form von Kalkhydrat ab. Schickt man diese Flüssigkeit durch Filterpressen, so verbleiben in den Rahmen Kalkhydratkuchen, welche leicht auslaugbar sind, und Saft von einer Alkalität von 0,25, welcher in zweiter Saturation mit Kohlensäure behandelt wird, dort starke Niederschläge erzeugt und dadurch noch wesentlich gereinigt wird. Diese sogen. Auflösung ist das denkbar Einfachste, was es wohl gibt; man hat nichts weiter zu thun, als den Zuckerkalk in den Saft einzurühren und durch Pressen zu schicken; man erhält innerhalb weniger Minuten eine Zuckerlösung, welche von der grössten Menge des Kalkes befreit worden ist. Die Unkosten dieses Verfahrens sind auch keine sehr bedeutenden; jedoch kommen die Tücher mit dem heissen Kalkhydrate in Berührung und werden dadurch bald zerstört. In Sarstedt wurden für 100 Kilogrm. Melasse 24 Pf. für Tücher aufgewendet und 1,5 Proc. Aetzkalk durch den Auflösungsprocess entfernt. Wenn man aber erwägt, dass man, um diese 1,5 Proc. durch Kohlensäure zu entfernen, einer Kalkofenanlage bedürfte, dass man grosse Mengen Koks aufwenden und sehr grosse Mengen Kohlensäure erzeugen müsste, welche sich nicht so billig stellt, so kommt man zu dem Schlusse, dass in dem Kostenpunkte zwischen der Entfernung des Kalkes durch den Auflösungsprocess und der Entfernung durch Saturation kein wesentlicher Unterschied vorhanden ist. — Es wurden in 27 Wochen 42974,5 Tonnen Rüben verarbeitet. In 25 Wochen wurden mit dem Ausscheidungsverfahren 1695,3 Tonnen Melasse von 53,6 Proc. Zuckergehalt entzuckert, entsprechend 4,2 Proc. der Rüben. Aus dieser Melasse wurden erhalten 52 Proc. Füllmasse mit einer Polarisation von 86,6 und 35,3 Proc. Zucker mit einer Polarisation von 94,4, so dass man von 100 Th. reinen Zuckers der Melasse schliesslich in der Füllmasse 84,1 Th. und im ersten Produkte 62,2 Th. gehabt hat. Die ersten 14 Tage wurde nur mit Rüben gearbeitet; erst in der dritten Woche wurde mit dem Verfahren begonnen. Es hat sich eine wesentliche Aufbesserung sämmtlicher Fabrikprodukte gezeigt von dem Augenblicke an, wo man Saccharate von einer Reinheit von 96 einführte. Es wurden durch die ganze Betriebszeit Füllmassen erzeugt, welche in ihrem Reinheitsquotienten nicht wesentlich unter 92 Proc. heruntergegangen sind, und die Füllmassen haben im Durchschnitte 68 Proc. eines 94,5procentigen Zuckers geschleudert. Der Zucker war hell, in seiner Krystallform völlig normal. Der Vorwurf, welcher von verschiedenen Seiten den Melassezuckern bezieh. den nach com-

binirten Verfahren bearbeiteten Zuckern gemacht worden ist, dass ungewöhnliche Krystallisationsverhältnisse aufträten, ist nicht stichhaltig. Die Nachprodukte zeigten ein hohes Krystallisationsvermögen, welches dasjenige der aus reiner Rübenarbeit hervorgegangenen noch wesentlich übertroffen hat. — Es wurden ferner während 7 Tagen 78,3 Tonnen Melasse entzuckert und direkt auf Zucker verarbeitet; zunächst wurde aus dem Saccharate eine dünne Zuckerlösung hergestellt und diese durch Eintragen von Saccharat und Ausscheiden des Hydrates aussaturirt: auf diese Art wurde die Zuckerlösung angereichert, bis dieselbe dem Verdampfapparate bezieh. den weiteren Saturationen zugeführt werden konnte. Es zeigte sich, dass man mit Leichtigkeit nicht allein dieselbe Menge von Saccharat in bestimmten Zeiträumen verarbeiten konnte, als man mit Rüben zusammen aufgearbeitet hatte, sondern noch ungleich grössere Mengen. Es wurden dabei an Füllmasse erzielt für 100 Melasse 40,97 Proc. reinen Zuckers. Es beträgt daher, da die Melasse 53,2 polarisirte, der Gesammtverlust 12,23 Proc. Von diesem Verluste fallen auf die Ausscheidung selbst, auf Laugenverlust, 7,41 Proc., so dass für die Hauptfabrik ein Verlust von 4,82 Proc. bleibt. Die Verluste in den Laugen sind sehr hohe gewesen und die Erklärung hierfür liegt darin, dass man für diesen kurzen Arbeitszeitraum nicht eine grosse Anzahl von Maschinen, insbesondere grössere Wasserpumpen, in Betrieb setzen wollte und deshalb mit Kühlwasser, welches nicht die niedrige Temperatur hatte, arbeiten musste. In Folge dessen sind die Laugenverluste höher und die gesammte Ausbeute niedriger gewesen. Wenn die Laugenverluste nicht höher gewesen wären, als sie durchschnittlich während des Betriebes waren, dann würde sich eine ungleich höhere Zahl der Ausbeute in den Füllmassen ergeben haben. An erstem Produkte wurden auf den ersten Wurf während der Arbeit nur 24,94 Proc. von 96 Proc. Polarisation erhalten. Diese Zahl ist niedrig, weil das erste Sud verunglückte. Das Sud war in jeder Beziehung gut, die Kornbildung war leicht gegangen; aber es hatte zu lange kalt gestanden und in Folge dessen beim Schleudern sehr geringe Ausbeute gegeben. Die ferneren Sude haben etwa 60 Proc. geschleudert; das erste etwas mehr als die Hälfte. Der Ablauf wurde eingekocht zur Krystallisation hingestellt und nach 8 Tagen auch geschleudert, weil er zu kalt gestanden hatte, und wurden 5,83 Zucker von 93 Proc. Polarisation erhalten. Man könnte also sagen, dass man auf den ersten Wurf 30,47 Zucker von 96 und 93 Proc. Polarisation erhalten habe. Das dritte Produkt krystallisirte ausgezeichnet und es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass es mindestens 4,06 Proc., höchst wahrscheinlich aber noch bedeutend mehr ergibt. Demnach würde sich die Zuckerausbeute aus 100 Th. Melasse auf 34,5 Proc. stellen und es würde sich eine Masse ergeben von 11,7 Proc. Die erhaltenen Säfte waren von ausgezeichneter Beschaffenheit und übertrafen in ihren allgemeinen Eigenschaften die Säfte, wie sie aus guten Rüben erhalten zu werden pflegen. Die Füllmasse war sehr kurz, zeigte verhältnissmässig auch grosses Korn, hatte eine Durchschnitts-

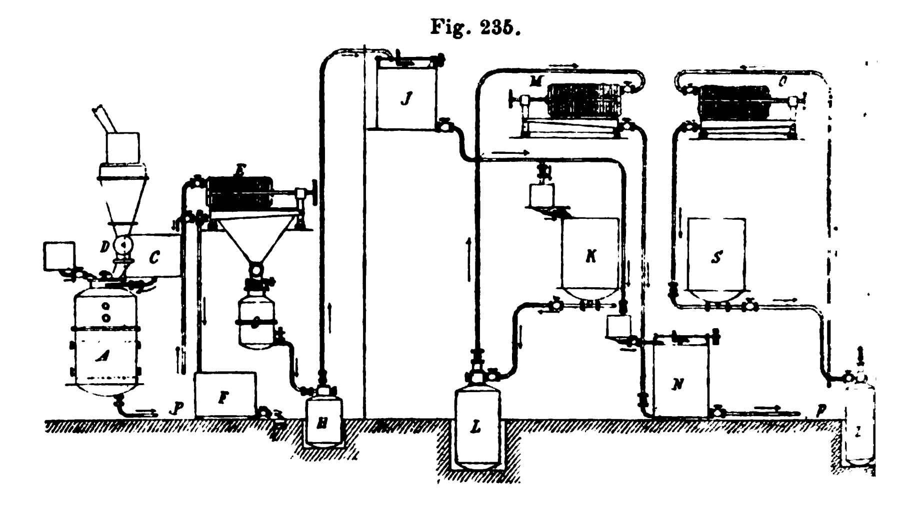
polarisation von 88,2 und einen wirklichen Reinheitsquotienten von 97,5 Proc. Es ist während dieses kurzen Arbeitszeitraumes, welcher unter sehr ungünstigen Bedingungen stattfand, noch ein Reinverdienst von 3 Mark für 100 Kilogrm. Melasse übrig geblieben.

O. v. Lippmann hält die Schwierigkeiten dieses Verfahrens für nicht bedenklich. Die niedrige Temperatur ist für die Reaction unumgänglich nothwendig. Hat man die nöthige Menge Wassers nicht zur Verfügung, oder hat dieses nicht immer die richtige tiefe Temperatur, dann wird man ohne Zuhilfenahme von künstlicher Kälteerzeugung nicht im Stande sein, die Reaction so auszuführen, wie es zur vollständigen Ausscheidung und zur gehörigen Reinigung des Saccharates nothwendig ist. Ferner ist die Menge der Abfalllauge sehr gross, zwischen 600 und 800 Proc.

Frost[1]) verarbeitete mit dem Steffen'schen Ausscheidungsverfahren in 4 Wochen 300 Tonnen Melasse mit ausgezeichnetem Erfolge. An 1. Produkt wurden 36 Proc. aus der Melasse auf den ersten Wurf erzielt, überhaupt an Füllmasse 52 bis 52,5 Proc. Die Arbeit ging ausserordentlich einfach und glatt von Statten. Die Wirkung des Zuckerkalkes auf den Rübensaft war so vorzüglich wie bei keinem anderen Melasse-Entzuckerungsverfahren.

Die zum Ausscheidungsverfahren erforderlichen und von der Braunschweigschen Maschinenbauanstalt gelieferten Apparate beschreibt R. Schöttler[2]). Zur Erläuterung des ganzen Verfahrens dient die schematische Figur 235. In den zur Bildung und Fällung des Zuckerkalkes dienenden sogen. Kühlmaischer *A* gelangt die

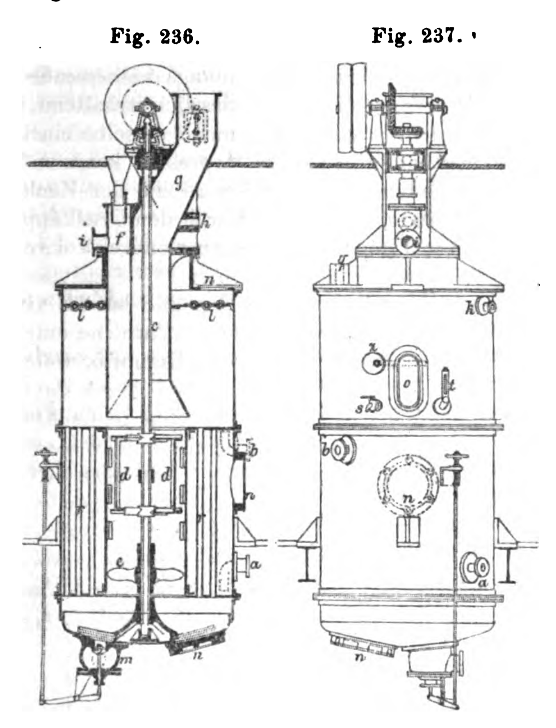
Fig. 235.



1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 287.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 497.

Melasse aus dem Messgefässe *B*, während aus dem Behälter *C* Waschlauge der Zuckerkalkpressen zufliesst. Das durch ein Metallsieb mit 2000 Maschen auf 1 Quadratcentim. getriebene Kalkmehl geht durch das Messgefäss *D*, welches in gewöhnlicher Weise als Trommel mit 4 Flügeln ausgeführt wird, so dass der Raum zwischen den Flügeln 4 Kilogrm. Mehl enthält. Der Kühlmaischer, welcher in Fig. 236 und 237 in $^1/_{50}$ n. Gr. dargestellt ist, besteht aus einem cylindrischen Gefässe mit eingesetzten Röhren *r*, welche von *a* nach *b* von Kühlwasser

Fig. 236. Fig. 237.

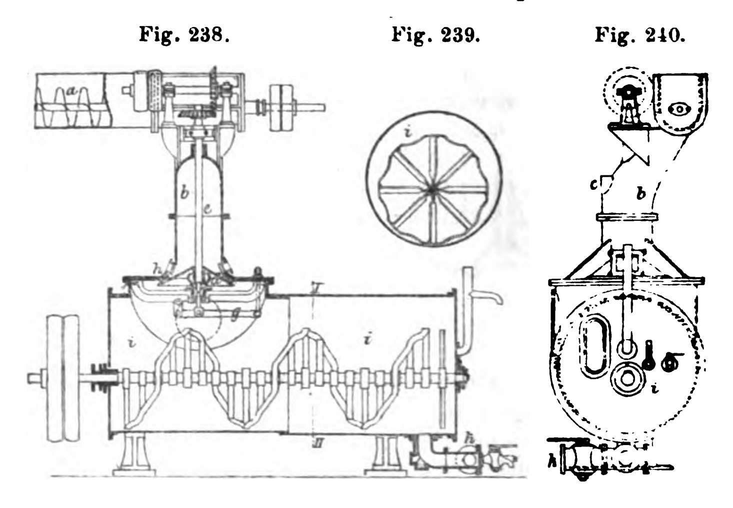


umflossen werden. Die in dem inneren weiteren Rohre befindliche Welle *c* trägt Flügel *d* und die Mischschraube *e*. Die Melasse wird durch das Rohr *f*, der Kalk durch das Rohr *g*, das Wasser bezieh. die Waschlauge durch die Stutzen *h* und *i* eingeführt; ausserdem kann kaltes Wasser durch den Stutzen *k* in die Schlangen *l* geleitet werden; diese sind mit zahlreichen feinen Löchern versehen, aus denen es herab regnet. Der gebildete Melassekalk wird durch das Ventil *m* abgelassen. Ferner ist der Apparat mit einigen Mannlöchern *n*, Augengläsern *o*, mit Thermometer *t*, Luftrohr *q*, Stutzen *z* zum Reinigen der Augengläser und Probirhahn *s* ausgerüstet. — Die Melasse wird, wie bereits S. 807 erwähnt, mit Waschlauge oder Wasser so weit verdünnt, dass 25 Hektoliter Ansatzlauge von etwa 7 Proc. Zuckergehalt entstehen; nun kühlt man, indem

man das Kühlwasser eintreten lässt und die Rührschraube *e* in Bewegung setzt, die Ansatzlauge so weit als möglich ab. Dann führt man durch das Flügelrad allmählich das Kalkmehl ein. Das Kühlwasser, von welchem man etwa das 6fache des Melassengewichtes gebraucht, tritt mit etwa 8^0 ein und mit 12^0 aus. Der gesammte Inhalt des Kühlmaischers wird nun mittels einer bei *P* befindlichen Pumpe durch die Filterpressen *E* gedrückt. In diesen fliesst zunächst Lauge ab, welche fast keinen Zucker enthält (0,5 bis 0,6 polarisirt) und deshalb sofort aus dem Betriebe scheidet. Da das Saccharat körnig krystallinische Beschaffenheit zeigt, so kann man es mit kaltem Wasser, in welchem es fast unlöslich ist, in denselben Pressen auswaschen. Die anfangs abfliessende Waschlauge lässt man ebenfalls weggehen, die schliesslich erhaltene aber benutzt man zum Verdünnen der Melasse und sammelt dieselbe einstweilen in den Behältern *F*. Das nun aus den Filterpressen kommende Saccharat bildet eine weisse sandige Masse und wird in der Zuckerkalkmühle *G* in Zuckerkalkmilch verwandelt und durch den Druckapparat (Montejus) *H* in den Behälter *J* gepresst, wo es zu weiterer Verwendung bereit steht.

Die Zuckerkalkmühle ist in Fig. 238 bis 240 in $^1/_{50}$ n. Gr. besonders dargestellt. Die Förderschnecke *a*, welche unter den Filterpressen liegt, schafft den Zuckerkalk in den Rumpf *b*, welcher über der

Fig. 238. Fig. 239. Fig. 240.



eigentlichen Reibe liegt. Wird Verdünnungsflüssigkeit gebraucht, so tritt diese bei *c* zu. Die Reibe ist nach Art der Kaffeemühlen construirt: eine kegelförmige gezahnte Scheibe *d* sitzt auf einer lothrechten Welle *e*, deren Spur durch den Hebel *g* gehoben werden kann, so dass die Zähne der Scheibe *d* genau gegen diejenigen des Randes *h* eingestellt werden können. Das zerriebene Produkt gelangt in die wagerechte Maischtrommel *i*, wird hier tüchtig durchgearbeitet und bei *k* als fertige Kalkmilch abgezogen.

Wird nur so viel Melasse verarbeitet, dass der Kalk in der Zuckerkalkmilch völlig zur Scheidung in der Rübenzuckerfabrik verwendet werden kann, so wird das Saccharat in der Mühle gleich mit Rübensaft gemischt. Wird aber so viel Melasse verarbeitet, dass auf diese Weise zu viel Kalk in die Fabrik kommen würde, so muss erst ein Theil desselben abgeschieden werden. Man maischt daher in der Mühle mit einem Dünnsafte oder dem Safte der ersten Saturation; dann scheidet man den etwa überschüssigen und $^2/_3$ des ursprünglich an den Zucker gebundenen Kalkes in Filterpressen aus und schickt die Zuckerkalklösung, welche jetzt auf 100 Zucker nur etwa 25 bis 30 Th. Kalk enthält, nun erst zur Saturation. — Gewöhnlich bedient man sich eines gemischten Verfahrens. Man nimmt einen Theil der Zuckerkalkmilch sofort in die erste Saturation *K*, presst das Produkt mittels Druckapparate *L* durch die Filterpressen *M* und mischt es dann in dem Auflösungsrührwerke *N* mit dem Reste der Zuckerkalkmilch. Dieses Produkt schickt man nun mittels der Pumpe *p* durch Filterpressen *O* und führt es erst dann in die zweite Saturation *S* und mittels des Druckapparates *Z* zu den Filterpressen. Hierbei kann man bis 80 Proc. des Kalkes mechanisch abscheiden und braucht also nur 20 Proc. davon mit Kohlensäure zu fällen. Die Fabrikation ergibt etwa das 5,5fache der gewonnenen Zuckermenge an Lauge. Wird diese auf 70° erwärmt, so scheidet sich der in derselben noch enthaltene Zucker als dreibasischer Zuckerkalk aus; dieser wird in Filterpressen zurückgehalten, aufgemaischt und im Kühlmaischer zugesetzt. Die von den Filterpressen kommende Abfalllauge enthält nur noch Spuren von Zucker und ist sehr stark verdünnt, so dass man dieselbe zu etwaiger Verwendung eindampfen muss.

L. Harperath[1]) schlägt vor, zur Verarbeitung der Melasse Dolomit zu verwenden. Nach seinen Angaben bildet sich in einer gesättigten Lösung von zweibasischem Zuckerkalke oder Zuckerkalkmagnesia ein in Wasser unlöslicher Niederschlag von Kalkmagnesiasaccharat:

$$x[C_{12}H_{22}O_{11}(CaO)_3(H_2O)_2].y[C_{12}H_{22}O_{11}(MgO)_2(H_2O)_2].$$

Bei der Zerlegung dieses frischen Saccharates mit Zuckerlösung bildet sich:

$$\underbrace{x[C_{12}H_{22}O_{11}.CaO.H_2O].y[C_{12}H_{22}O_{11}.MgO.H_2O]}_{\text{Lösung}} + \underbrace{zCa(OH)_2 + z'Mg(OH)_2}_{\text{Rückstand}}$$

Die erwähnte zweibasische Lösung soll durch Behandlung von verdünnter Melasse mit gebranntem Dolomit hergestellt werden. Die 22 bis 23° Brix zeigende Flüssigkeit wird filtrirt, wobei als Rückstand in den Filterpressen der überschüssig zugesetzte Dolomit verbleibt, ferner die nicht zur Wirkung gekommene Magnesia und dann vor Allem alle unlöslichen Salze und Verbindungen, welche der Kalk und die Magnesia mit dem in der Melasse vorhandenen Nichtzucker gebildet haben. Gibt man nun von Neuem Dolomit zu, so wird schon mit sehr geringen Mengen eine vollständige Ausfällung erzielt, welche Mengen aber stets überschritten

1) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 740 und 760.

werden, um ganz sicher zu sein, dass aller Zucker ausgefällt ist. Presst man zum zweiten Male ab, so hat man als Rückstand nur ganz allein Kalkmagnesia-Saccharat und Lauge, sowie Dolomitüberschuss, weil alle unlöslichen Verbindungen des Kalkes und der Magnesia mit den Nichtzuckern bereits beim ersten Abpressen entfernt worden sind. Es bedarf also nur noch der Auslaugung zur Gewinnung von reinem Kalkmagnesia-Saccharate mit Dolomitüberschuss, welches nun sämmtlichen Zucker enthält, der in Verarbeitung genommen wurde. Der gesammte Saccharatrückstand wird bei Rohzuckerfabriken nunmehr dem Rohsafte vor der Scheidung zugegeben und letztere mit diesem bewirkt. Bei Raffinerien und bei mangelnder Rübenarbeit jedoch wird sich diese Darstellung in zwei Abschnitten nicht empfehlen; vielmehr wird dann zweckmässig die ganze Masse ausgefällt und das so gefällte Saccharat mittels heisser 6 bis 10proc. Zuckerlösung direkt zerlegt, wobei die unlöslichen Magnesia- und Kalkverbindungen mit dem Nichtzucker beim Hydratkuchen bleiben, welcher nach der Zerlegung mittels Zuckerlösung sich bildet. Das hierbei entstehende Filtrat wird saturirt und filtrirt, eingedickt u. s. f. Würde man in diesem Falle das ganze Saccharat mit Kohlensäure behandeln wollen, so würde ein grosser Theil der vorhin erwähnten Magnesia- und Kalkverbindungen durch die Saturation von Neuem löslich werden. Das vorgeschlagene Verfahren unterscheidet sich somit von der Ausscheidung wesentlich dadurch, dass man concentrirtere Lösungen verwenden kann und keiner Kühlung bedarf.

Die Zuckergewinnung aus Melasse nach dem Fällungsverfahren beruht nach R. Stutzer[1]) auf der Ausfällung des Zuckerkalkes aus alkoholischer Lösung der Melasse. Durch Versuche wurde festgestellt, dass der Zucker am leichtesten aus einer alkoholischen Melasselösung auszufällen ist, wenn der Kalk zuvor in Spiritus gelöscht wurde, dass dagegen die Ausscheidung von Zuckerkalk bei Anwendung von feinstem Kalkmehle in alkoholischen Melasselösungen sehr langsam vor sich geht und sehr unsicher ist, so dass der Kalk in Hydratform sich wesentlich leichter mit dem Zucker verbindet als in Oxydform, besonders wenn eine Alkali haltige Zuckerlösung (Melasse) zur Verwendung kommt. Baryt und Strontian zeigen dasselbe Verhalten. Zum Löschen des Kalkes füllt man die Löschmaschine (vgl. J. 1883. 768) mit Spiritus von 35 bis 40° Tr. und zwar zu einem Gemische von 5000 Kilogrm. Melasse 5000 Liter. Alsdann werden 1500 bis 1800 Kilogrm. zu faustgrossen Stücken zerschlagener und vom Ungebrannten ausgesuchter Kalk mittels Eimer von bestimmtem Inhalte durch einen luftdicht schliessenden Füllhahn in die Maschine gebracht. Die durch den Löschprocess entwickelten Spiritusdämpfe werden durch einen Röhrenkühler niedergeschlagen und fliessen in die Maschine zurück. Etwa $^1/_2$ Stunde nach Einbringung des Kalkes entleert man die Löschmaschine in ein Rührwerk. In dieses lässt man aus einem Vorrathsgefässe auf je 5000 Kilogrm. Melasse 5000 Liter

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 85.

80procentigen Spiritus zu der alkoholischen Kalkmilch zufliessen. Wenn der Spiritus mit der Kalkmilch gemischt ist, kühlt man die Masse, indem dieselbe durch eine Pumpe in einen Schlangenkühler gedrückt wird und in das Rührwerk zurückfliesst. Sobald die Temperatur dieser Mischung unter 20° gesunken ist, lässt man aus einem Vorrathsgefässe 5000 Kilogrm. Melasse in das in steter Thätigkeit gehaltene Rührwerk fliessen. Die Temperatur steigt um etwa 5 bis 6°, weshalb wieder unter 20° abgekühlt wird. Das Ende der Mischung sieht man nach Herausnehmen einer Probe an der Zusammensetzung der abfiltrirten Mutterlauge; übersteigt der Zuckergehalt 1 Proc., so kühlt und rührt man weiter, bis diese Zahl erreicht ist. Die Zeitdauer des Kühlens der alkoholischen Kalkmilch und weiter des Gemisches übersteigt selten, je nach der Temperatur des zur Anwendung kommenden Wassers, 6 bis 8 Stunden. Sollte im Herbste das Kühlwasser nicht die Temperatur besitzen, um das Gemisch innerhalb 6 bis 7 Stunden genügend abzukühlen, bezieh. die Mutterlauge auf unter 1 Proc. Zucker herabzudrücken, so hilft man sich in der Weise, dass man statt 80procentigen Spiritus solchen von 85° Tr. verwendet. Das abgekühlte Gemisch wird mittels Pumpen in Pressen gedrückt, welche aus 15 Kammern, 16 Rahmen und 2 Kopfstücken bestehen. Die Construction der Fällungspressen ist verschieden von den gewöhnlichen Auslaugepressen, in so fern alle Kanäle innen liegen und durch die Presstücher nach aussen dicht verschlossen sind. Zur etwaigen Prüfung der eintretenden bezieh. abfliessenden Laugen sind vorn an der Presse zwei Probecylinder angebracht, welche durch Oeffnen der betreffenden Ventile einmal mit dem Druck-, ein anderes Mal mit dem Ablaufkanale in Verbindung gesetzt werden können. Die in den Cylindern befindlichen Spindeln zeigen die Beschaffenheit der betreffenden Flüssigkeiten an und bilden so eine Nachprüfung für die Pressarbeit, ohne das Abziehen von Probeflüssigkeiten nöthig zu machen. — Man öffnet das Gemisch-Eingangsventil, das Ausgangsventil für Destillationslauge und das Durchgangsventil, damit die Mutterlauge aus den Druck- und Ablaufkammern, ebenso die Luft in den Kanal für Destillationslauge gelangen kann. Um sich zu überzeugen, ob das Gemisch in die Presse eindringt, schliesst man das Ablaufventil und öffnet den Hahn nach dem Probecylinder; arbeitet die Presse, so steigt Mutterlauge, welche gespindelt werden kann, im Probecylinder in die Höhe. Bei normaler Arbeit muss die Mutterlauge 35 bis 40° Tr. zeigen. Sobald die Presse voll ist, zeigt sich bei der Probenahme im Probeapparate keine Lauge mehr, das Sicherheitsventil in der Gemisch-Druckleitung hebt sich und das Gemisch geht durch das Sicherheitsventil in das Rührwerk zurück, aus welchem es gekommen ist; tritt dies ein, so schliesst man das Gemisch-Eingangsventil, schliesst zum Auslaugen der Kuchen mit Halblauge das Durchgangsventil und öffnet das Halblauge-Einlassventil. Die Halblauge kommt vom Halblauge-Druckgefässe, geht durch das Halblauge-Einlassventil in den Kanal für Waschflüssigkeiten und füllt sämmtliche Druckkammern mit Halblauge an. Diese dringt in die Kuchen ein, verdrängt die Mutter-

lauge und fliesst vereint mit dieser zu Anfang in den Behälter für Destillationslaugen. Die beste Auslaugung erzielt man durch Anwendung von Halblauge von 8 bis 12° Tr.

Angenommen, die Mutterlauge spindelt 35° Tr., die zum Auslaugen zur Verwendung kommende Halblauge zeige 10° Tr., so lässt man so lange nach der Destillation laufen, bis die Ablauflauge auf etwa 15° Tr. gesunken ist; die nun folgende Lauge bildet die sogen. Halblauge, welche zum Auslaugen der nächsten Pressen Verwendung findet; dieselbe sinkt bei weiterer Auslaugung, indem sie Nichtzuckerstoffe löst, in Tralles-Graden; häufig zeigt sie sogar Brix-Grade und geht darauf wieder, nachdem die Auslaugung vollzogen, annähernd auf die ursprünglichen Grade zurück. Nehmen wir also die Mutterlauge zu 35° Tr., die Halblauge zu 10° Tr. an, so würde sich der Ablauf beim Auslaugeprocesse ungefähr folgendermaassen gestalten:

35° Tr.	30° Tr.	20° Tr.	15° Tr.	10° Tr.	5° Tr.	0° Tr.
1° Br.	2° Br.	1° Br.	0° Br.	5° Tr.	8° Tr.	10° Tr.

Diesen Process hat man durch häufiges Spindeln im Probecylinder zu vergleichen. Die Lauge von 35° Tr. bis 15° Tr. geht zur Destillation, die von 15° Tr. bis 2° Br. und 2° Br. bis 10° Tr. aber nach der Halblaugenpumpe, um durch diese in das Halblauge-Druckgefäss befördert zu werden. Das Trennen der Destillationslauge von der Halblauge geschieht, indem man das Halblauge-Ablaufventil öffnet und das Destillationslaugenventil schliesst. Zu Anfang des Betriebes nimmt man direkt 35er Spiritus zum Auslaugen. Man schliesst jetzt das Halblauge-Eingangsventil und öffnet das Spiritus-Eingangsventil, welches vom Spiritus-Druckgefässe gespeist wird. Der Ablauf geht bis zu 15° Tr. durch das Halblauge-Ablaufventil und von 15° Tr. bis 28° Tr. durch das Destillationslaugenventil. Den nun abgehenden Spiritus lässt man durch das Spiritus-Ablaufventil in die Spiritusbehälter fliessen und setzt die Behandlung mit Spiritus so lange fort, bis der Ablauf etwa 32° Tr. zeigt, wenn Spiritus von 35° Tr. zur Anwendung kam; bei Benutzung von 40er Spiritus laugt man, bis 37er abfliesst, aus. Der letzt abfliessende ungefärbte Spiritus wird wieder zum Löschen des Kalkes benutzt. — Zum Abnutschen des in den Kuchen befindlichen Spiritus mittels Nutschpumpe schliesst man das Spiritus-Eingangsventil, öffnet 1 Minute lang das Verbindungsventil der Kanäle, um den in den Druckkammern befindlichen Spiritus nach einem Sauggefässe abfliessen zu lassen, schliesst dieses Verbindungsventil und öffnet das Luftventil. Die Luftpumpe verursacht in dem Sauggefässe eine Luftverdünnung, diese pflanzt sich auf die Ablaufkammern der Presse fort, der Spiritus geht in das Sauggefäss und durch eine Posaune in ein Spiritusmischgefäss, während die Spiritus haltige Luft durch die Luftpumpe in den Entgeistungsapparat gedrückt wird und aus diesem als entgeistete Luft in's Freie entweicht. Der Zuckerkalkbrei wird in Blasen durch Einleiten von direktem Dampfe verflüssigt und vom Spiritus befreit; die Spiritusdämpfe werden in Röhrenkühlern niedergeschlagen und der Spiritus läuft durch Probeapparate

nach den Spiritusmischgefässen. Die Destillation der alkoholischen Laugen geschieht in Colonnenapparaten, welche ähnlich den in Brennereien gebrauchten sind. Die spirituose Lauge fliesst oben ein und die von Alkohol freie Düngerlauge unten ab; letztere wird mittels einer Pumpe in die Düngerlaugenbehälter gepumpt, von wo die Lauge abgefahren wird. Auf 100 Th. Zucker der Füllmasse kommen:

Gesammt-Nichtz.	Kohlens. Salze	Kohlens. Alkalien	Kohlens. Kalk	Organische Substanz	Quotient
7,86	4,46	1,43	3,03	3,40	92,7
9,40	4,36	1,76	2,60	5,04	91,4
12,05	7,00	3,95	3,05	5,05	89,2
5,18	3,61	1,07	2,54	1,57	95,6
6,49	4,06	2,35	1,71	2,43	93,9
11,49	4,15	3,13	1,02	7,34	89,7
9,54	3,73	1,91	1,82	5,81	91,3
11,36	6,50	5,46	1,04	4,86	89,7
8,02	5,35	4,30	1,05	2,67	92,5
3,52	2,54	1,56	0,98	0,98	96,6
7,68	4,44	3,20	1,24	3,24	92,8
3,90	2,86	1,44	1,42	1,04	96,3
5,43	3,10	2,45	0,65	2,33	94,9
8,97	4,95	3,64	1,31	4,02	90,6
4,40	2,53	1,59	0,94	1,87	95,7
7,13	4,28	3,45	0,83	2,85	93,3

Im Durchschnitte: Gesammt-Nichtzucker 8,55, kohlensaure Salze 4,46, kohlensaure Alkalien 2,68, kohlensaurer Kalk 1,78, organische Substanz 4,09 bezieh. der Quotient 92,1. Die vorstehende Tabelle enthält eine Reihe von Zuckerkalk-Untersuchungen für die verschiedenen Fabriken, sowie den Durchschnitt aus 37 Analysen. Die Proben sind dem Betriebe entnommen, im Laboratorium durch Kohlensäure vom Kalke befreit, die erhaltenen Zuckerlösungen eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Der eingedickte Saft krystallisirt sehr leicht und vollständig, so dass die Füllmassen ganz trocken werden. Bei der direkten Verarbeitung des nach dem Fällungsverfahren gewonnenen Zuckerkalkes erhielt die Zuckersiederei Gutschdorf aus 100 Kilogrm. Melasse 37,4 Kilogrm. Zuker, die Zuckerfabrik Heilbronn 38 Kilogrm. Die Arbeitsunkosten, einschliesslich Verzinsung und Amortisation, betragen für 100 Kilogrm. Melasse 3 M.

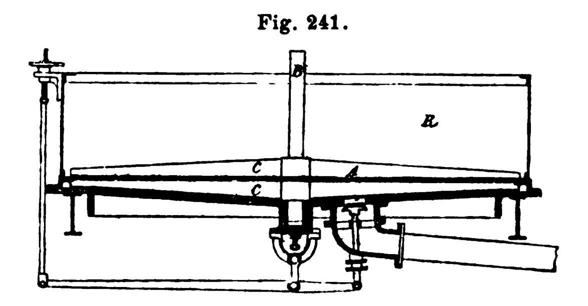
Nugues und Denimal[1]) mischen die Melasse mit etwa 2 Th. 80procentigem Spiritus, fügen so viel Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, um die vorhandenen Basen zu binden, dann Kalkhydrat, um die freigemachten organischen Säuren zu binden, und filtriren den Niederschlag ab. Aus der Lösung wird der Zucker dann durch Kalk als Saccharat gefällt.

Wenn man nach J. E. Boivin und D. Loiseau in Paris (*D. R. P. Nr. 26427) bei einer Temperatur von 20 bis 25° Kalkhydrat mit einer Melasselösung von 12 bis 15° B. mischt, so löst sich

1) Sucrerie indig. 24 S. 441.

eine gewisse Menge Kalk, und die Flüssigkeit erhält sich, ohne unlösliches Saccharat zu bilden. Setzt man dagegen das Melassekalkgemisch dem Einfluss von Kohlensäure aus, so bildet sich unlösliches kohlensaures Zuckerkalkhydrat (sucrate d'hydrocarbonate de chaux). Diese Verbindung enthält ungefähr 48 Th. Zucker, 39 Th. Kalk und 18 Th. Kohlensäure und kann benutzt werden, um fast den gesammten in der Melasse enthaltenen Zucker niederzuschlagen. Zu diesem Zweck genügt es, die Kohlensäure hinlänglich lange und vollständig auf das Gemisch von Melasselösung und Kalkhydrat bei einer Temperatur von 20 bis 25° einwirken zu lassen. Wenn das Saccharat sich gebildet hat, kann man es mit Kalkwasser leicht auswaschen und seine Zersetzung erfolgt alsdann, indem man es von neuem der Wirkung der Kohlensäure aussetzt. Auf diese Weise erhält man eine hinlänglich reine Zuckerflüssigkeit, aus welcher man eine verhältnissmässig grosse Menge reinen Zuckers durch Krystallisation ausscheiden kann (vgl. J. 1883. 742). — Man löscht mit wenig Wasser 700 Grm. gebrannten Kalk für je 1 Kilogrm. Melasse von 40° B., indem man den Kalk 2 bis 3 Minuten in kaltes Wasser eintaucht. Der auf diese Weise genässte Kalk wird nun auf das gelochte Blech *A* der in Fig. 241 dargestellten Pfanne *R* gebracht, wobei die einzelnen Stücke des Kalkes gut von einander getrennt sein

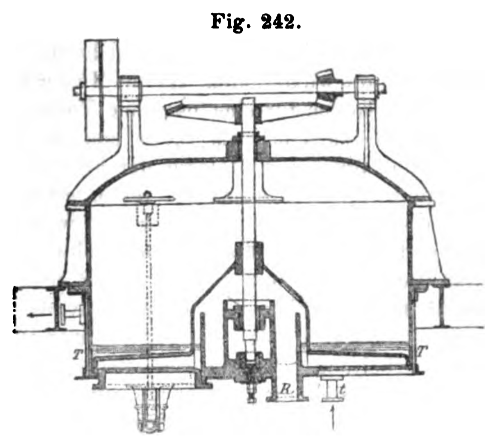
Fig. 241.



müssen. Nach der ersten starken Dampfentwickelung der gelöschten Kalkmasse, jedoch ehe die mit dem Löschprocess verbundene Dampfentwickelung ganz aufgehört hat, bedeckt man den ausgebreiteten Kalk mit der verdünnten Melasse von 12 bis 15° B., bis der sich entwickelnde Dampf nur noch ganz unbedeutend ist. Die verdünnte Melasse muss die ganze Masse sowohl des entstandenen Kalkhydrats als auch des noch nicht in Kalkhydrat verwandelten Kalkes bedecken, damit sich aus letzterem genügend rasch Kalkhydrat bilde. Ist letzteres geschehen, so wird durch die an der Achse *B* befestigte Rührvorrichtung *C* die Masse durch einander gerührt und ein Gemenge von verdünnter Melasse mit Kalkhydrat erzeugt. Dies Gemenge wird durchgesiebt und dann nach einem Apparat geleitet, in welchem dasselbe abgekühlt wird. Das Gemenge fliesst dann in einen oben offenen Cylinder (Fig. 242 S. 82) in welchen die Kohlensäure durch das Rohr *R* eingeführt wird, während

durch das Rohr *t* unter den Boden des Cylinders und in den den unteren Theil desselben umgebenden Mantel *T* Kühlwasser einströmt, um durch ein am oberen Theil dieses Mantels angebrachtes Rohr wieder auszufliessen. Durch Aufnahme der Kohlensäure verdickt sich die Mischung, so dass sie schliesslich in einem anderen Apparate unter weiterer Zuführung von Kohlensäure geknetet werden muss, bis sich das kohlensaure Zuckerkalkhydrat gebildet hat, worauf dasselbe in 3 bis 5 Millim. dicke Fäden gepresst wird, welche schliesslich mit Kalkwasser ausgewaschen werden. Die Zerlegung dieses Zuckerkalkes mit Kohlensäure muss bei einer Temperatur von ungefähr 25° stattfinden. Sobald dieselbe beendet ist, muss das kohlensaure Zuckerkalkhydrat in Abdampfpfannen eingelassen werden, welche mit einem Dampfschlangenrohr und einer Filtrirvorrichtung versehen sind. In diesen Apparaten wird die Masse gekocht und filtrirt. Die in den Filtern zurückbleibenden Rückstände werden durch bekannte Mittel gewaschen und das hieraus erhaltene Wasser von geringem Zuckergehalt zum Verdünnen des gereinigten Zuckerkalkhydrats gebraucht. Die zuckerhaltige Flüssigkeit, welche unmittelbar von dem kohlensauren Zuckerkalkhydrat abgeschieden wurde, wird in der nämlichen Weise wie geklärter Zuckersaft oder solcher Zuckersaft behandelt, welcher in der Zuckersiederei einer ersten Behandlung mit Kohlensäure ausgesetzt war. (Ob sich diese Angaben praktisch bewähren ist fraglich.)

Fig. 242.



C. Scheibler in Berlin (D. R. P. Nr. 26 597) vermeidet jetzt bei der Verarbeitung von Melassen und Syrupen mittels Strontian die Bildung von Bistrontiumzucker in folgender Weise (vgl. J. 1881. 700; 1882. 751; 1883. 752). Man erzeugt zu diesem Zwecke in der früher angegebenen Weise Monostrontiumzucker, welchen man mittels der Filterpresse oder durch andere bekannte Hilfsmittel von der Mutterlauge trennt und auswäscht. Die Mutterlauge, einschliesslich der Waschlauge, wird nun aber nicht wie früher auf Bistrontiumzucker verarbeitet, sondern man löst in diesen Laugen unter Erwärmung auf etwa 70° wieder Melasse und Aetzstrontium in dem Verhältnisse, wie es für die Bildung von Monostrontiumzucker erforderlich ist, kühlt die Mischung ab und regt dieselbe abermals zum Auskrystallisiren von Monostrontiumzucker an, indem man die Mischung mit einer geringen

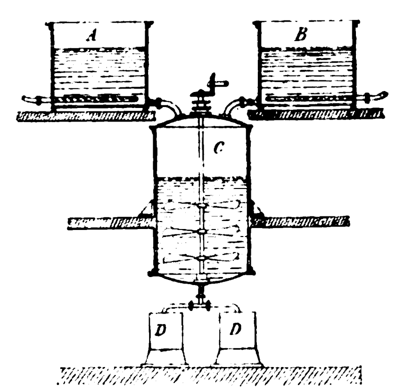
Menge desselben aus früherer Darstellung in Berührung bringt. Hierauf erfolgt wieder die Abtrennung des Niederschlages von der Mutterlauge, sowie darauf die Benutzung der letzteren, um neue Mengen von Melasse und Aetzstrontium in dieselbe einzutragen u. s. f. Man benutzt somit stets die von dem erzeugten Monosaccharate getrennten Mutterlaugen, um darin durch Eintragung neuer Mengen von Melasse und Aetzstrontium die Vorbedingungen für eine abermalige Ausscheidung eines weiteren Theiles von Monosaccharat herbeizuführen. Man kann diesen Vorgang so oft wiederholen, als die Mutterlaugen durch Anhäufung von Nichtzuckerstoffen für eine bequeme Verarbeitung noch nicht zu dickflüssig geworden sind, was meist erst nach einer 6- bis 8mal wiederholten Eintragung von Melasse der Fall zu sein pflegt. — Bei dieser Erzeugung von Monosaccharat fallen etwa 75 Proc. des Zuckers der Melasse als Monostrontiumzucker aus, während der Rest in der Mutterlauge und den Waschflüssigkeiten verbleibt. Der Zuckerverlust bei der ersten Behandlung beträgt also 25 Proc. Dieser Verlust bleibt nun für alle folgenden Wiederholungen unverändert; er beträgt also nach der zweiten Behandlung, auf die gesammte Zuckermenge bezogen, welche zur Verarbeitung gelangte, nur noch 12,5 Proc., und nach 6- oder 8maliger Wiederholung nur noch rund 4 bezieh. 3 Proc. des Zuckers von dem in der verarbeiteten Melasse vorhandenen Zucker. Bei einem solchen geringen Verluste angekommen, kann man dann getrost die Arbeit beendigen, d. h. die Mutterlauge aus dem Betriebe entfernen, um eine neue Behandlungsreihe zu beginnen. Die letzten Abfalllaugen werden bei dem hier beschriebenen Verfahren in einem sehr concentrirten Zustande erhalten; dieselben dienen, nachdem der darin noch gelöst vorhandene Strontian wieder gewonnen ist, als Dünger oder werden in bekannter Weise auf Kalisalze, Ammoniak u. dergl. verarbeitet.

K. Stuckenberg in Dessau (*D. R. P. Nr. 25218) hat gefunden, dass bei der Herstellung von Strontianzucker aus Melasse nach dem Scheibler'schen Verfahren das zur Abscheidung des Bistrontiumsaccharates erforderliche überschüssige Strontiumhydrat lediglich als freies Alkali wirkt. Das Bistrontiumsaccharat ist in allen alkalischen Flüssigkeiten schwer löslich und kann daher das überschüssige Strontiumhydrat durch Kali oder Natron ersetzt werden. Man versetzt zu diesem Zwecke die Melasselösung mit so viel Kali- oder Natronlauge, dass auf 1 Mol. Zucker etwas mehr als 1 Mol. freies Alkalihydrat vorhanden ist. Zu diesem Gemische setzt man alsdann etwas mehr Strontiumhydrat, als erforderlich ist, den Gesammtzucker als Zweifachstrontianzucker abzuscheiden. Die Mischung scheidet nunmehr beim Aufkochen den Zucker völlig als Bistrontiumsaccharat ab, welches in der Hitze von der Nichtzuckerlauge getrennt wird. In der Lauge verbleibt ein geringer Rest von Strontian und das in den Process eingeführte Alkali wird theilweise frei, theilweise an organische Säuren der Melasse gebunden. — Dasselbe Resultat erzielt man auch durch entgegengesetzte

Reihenfolge der Operationen, indem man zuerst 2 Mol. Strontiumhydrat und darauf Aetznatron oder Aetzkali zuführt. Der in den stark alkalischen Abfalllaugen verbleibende Strontian, welcher bei dem früheren Verfahren nur durch Saturation mit Kohlensäure wiedergewonnen wurde, scheidet sich nach dieser Methode fast vollständig beim Erkalten der Abfalllaugen als Strontiumhydrat aus. Das letztere ist in der Kälte in der alkalischen Lauge so gut wie unlöslich. Die nach dem früheren Verfahren die Löslichkeit bedingenden organischen Säuren der Nichtzuckerlaugen kommen bei der Einführung der stärkeren Aetzalkalien nicht zur Wirkung, da dieselben durch letztere gebunden sind. Dieses Verhalten gestattet auch die Ausfällung des Strontian als Hydrat aus den nach dem früheren Verfahren erzielten Abfalllaugen. Man setzt denselben auf 1 Kubikmeter 15 bis 20 Kilogrm. Natriumhydrat oder 20 bis 28 Kilogrm. Kaliumhydrat hinzu. Nach völligem Erkalten sind nur noch äusserst geringe Mengen Strontian in der Lauge enthalten, das Uebrige ist als Hydrat auskrystallisirt. Die alkalischen Abfalllaugen werden auf Schlempekohle verarbeitet. Die Kohle wird ausgelaugt und die systematisch angereicherte Alkalicarbonatlauge durch Kalk zersetzt. Das frei gemachte Alkali wird in den Arbeitsgang wieder eingeführt.

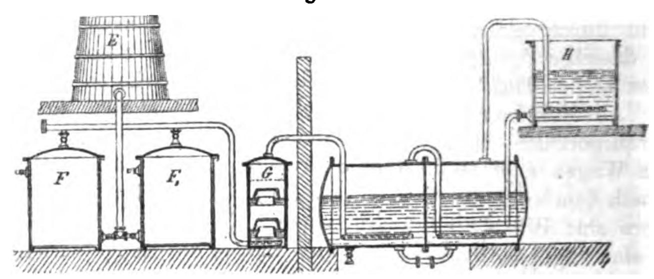
Zur Zuckergewinnung aus Melasse mittels Strontian wird nach Lebaudy in Paris (*D. R. P. Nr. 27 550) je 100 Kilogrm. Melasse mit 23 bis 36 Kilogrm. Natron oder 32 bis 50 Kilogrm. Kali in Lösung im Kessel *A* (Fig. 243) gemischt und einige Minuten aufgekocht, um die Glykose zu zerstören. Dann lässt man das Gemisch in das Gefäss *C* fliessen und unter Umrühren aus dem Gefässe *B* eine siedend heisse Strontiansalzlösung, so dass auf 1 Aeq. Zucker 1 bis 1,5 Aeq. Strontiansalz kommen. Ist die Mischung beendet, so lässt man das Gemenge in Filterpressen *D* ab; die Presskuchen von Strontiumsaccharat werden mit einer heissen 1 bis 2proc. Lösung Strontiumhydrat gewaschen. Das Strontiumsaccharat wird dann im Kessel *H* (Fig. 244 S. 824) mit Wasser oder Zuckerlösung gekocht und durch Einleiten von Kohlensäure oder Schwefligsäure zersetzt. Ist die Zersetzung in den tieferliegenden Kessel beendet, so wird filtrirt. Der Niederschlag von Strontiumcarbonat oder Strontiumsulfit wird in die Gefässe *F* gefüllt, während Fass *E* eine entsprechende Säure enthält. Die entwickelte Kohlensäure oder Schwefligsäure geht durch Waschapparat *G* in das Fällungsgefäss. Die Lösung in den Gefässen *F* wird zur Gewinnung des Fällungssalzes eingedampft.

Fig. 243.



A. Daigeler[1]) beschreibt ausführlich die 1882 in den Zuckerfabriken Hamersleben und Eilsleben eingeführte Entzuckerung der Melasse mittels Strontian in Verbindung mit Rübenverarbeitung. Der Raum über dem Mendheim'schen Ofen ist

Fig. 244.



zum Formen und Trocknen der Strontianitziegel bestimmt, enthält daher 12 Trockengerüste und eine mit Dampf betriebene Ziegelmaschine. An den Ofen stösst das Löschhaus. Eine jede von den beiden Batterien besteht aus dem zu oberst aufgestellten Löschkasten und treppenförmig aufgestellten Kochkasten, einem Druckkessel (Montejus) und einem Rückstandskasten, letzterer zur vorläufigen Aufnahme des von den Kochkasten entfallenden Rückstandes. Sämmtliche Gefässe und Rohrleitungen sind von Eisen. Auf dem Löschboden ist ferner eine mit Dampf betriebene Kugelmühle, zum Mahlen von Mineralwaschgut (und Chamottemehl) bestimmt, sowie die Windevorrichtung für den Fahrstuhl aufgestellt. Das Salzhaus enthält 16 eiserne Kasten von je 7,2 Kubikmeter Inhalt, in welchen die von der Löschbatterie und die von den Nutschen kommenden strontianhaltigen Laugen auskrystallisiren. Für die Laugen der Löschbatterien sind 6, für die übrigen 10 Kasten bestimmt. Die Zulaufrinne führt über sämmtliche Kasten hinweg, eine die erkalteten Laugen abführende Rinne verläuft unter den Kasten auf der einen Seite nach dem Behälter und dem Druckkessel, auf der anderen Seite nach Behälter und Centrifugalpumpe. Zwischen den beiden Kastenreihen liegt das Schienengeleise für den Transport des weissen und braunen Salzes nach dem Elevator. — Im Safthaus stehen der Melassekasten und 3 Behälter für II. Ablauf, 1,5proc. Strontianlauge und Wasser. Sodann in den anderen Räumen, ausser den noch zu erwähnenden Apparaten ein Schienengang für die Kühlhauswagen, ein Druckkessel für saturirten Zuckersaft, eine Plungerpumpe für den Dünnsaft nach der Rohfabrik, Hängeschiene für Wagen für Pressschlamm, Rohrleitung für Saturationsgas vom Ofen nach der Kohlen-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. *459; die Abhandlung enthält zwar viel Bekanntes, ist aber doch werthvoll, da sie die im Betriebe bewährte Anlage in Hamersleben genauer beschreibt (vgl. J. 1882. 751).

säurepumpe nebst Waschapparat, Wendeltreppe und schliesslich Zimmer. Die 12pferdige Betriebsmaschine treibt das Rührwerk der beiden Scheidepfannen und der 3 Pfannen I. Saturation, das der Saccharatrinne über den Nutschen, 2 Schleudern, 1 Saftpumpe, 1 Centrifugalpumpe, 1 Hebevorrichtung, 1 Fahrstuhl, 1 Ziegelformmaschine und endlich 1 Kugelmühle. — Seitlich an das Safthaus stösst das Kühlhaus und ist mit ersterem durch einen Schienengang verbunden. Drei Riegelwände theilen dasselbe der Länge nach in drei mit Schienen besetzte Gänge, an deren beiden Enden etwas tiefer liegende Schienenstränge quer verlaufen. Auf letzteren bewegen sich Schiebebühnen zur Aufnahme und zum Transport der von den Kühlgängen kommenden mit Saccharat beladenen Wagen nach und von dem Kühlhaus, sowie von einem Kühlgang nach dem andern. Zur Vorwärtsbewegung eines Kühlganges von 8 Wagen sind Windevorrichtungen angebracht. Die Anlage gestattet leicht eine tägliche Verarbeitung von 11 000 Kilogrm. (= 4,4 Proc. vom Rübengewicht). Die Melasse wird aus der Rohfabrik nach dem zweitheiligen Behälter gepumpt, in welchem eine geschlossene Dampfschlange angebracht ist. Die Scheidepfannen sind cylinderförmig und mit Deckeln geschlossen, haben 3,5 Kubikmeter Inhalt, sind mit offener Dampfschlange und Rührwerk, ferner mit Einlassstutzen für II. Ablauf und Melasse und mit einem Ablassstutzen versehen. Das Rührwerk besteht in einer senkrechten Welle mit Antrieb von oben und in 2 Rührarmen mit Kettchen, welche unter der Dampfschlange und hart über dem Boden der Pfanne hinweggleiten. Ueber beiden Pfannen liegt die Maassrinne für Melasse, welche bis zur Marke 300 Kilogrm. Melasse fasst, ferner eine Hängeschiene zur Führung der das Salz vom Salzboden nach den Scheidepfannen fahrenden Kutsche. Man zieht II. Ablauf bis zu einer bestimmten Höhe in die Pfanne ein, für gewöhnlich 660 Liter, setzt das Rührwerk in Bewegung und erhitzt zum Kochen, gibt gleichzeitig 350 bis 400 Kilogrm. Strontianhydrat in Form von Schleudersalz, braunem und weissem Salz zu, erhält einige Minuten im Kochen und titrirt eine Probe, welche 38 bis 40 Proc. anzeigen soll. Sodann lässt man 300 Kilogrm. Melasse, zweckmässig durch Abdampf vorgewärmt, zufliessen und kocht 5 bis 10 Minuten lebhaft. Dabei scheidet sich zweibasischer Strontianzucker als schwerer körniger Niederschlag ab; eine herausgenommene filtrirte Probe soll 13 Proc. $H_2SrO_2.8H_2O$ enthalten. Nach nochmaligem Kochen in der Dauer von 1 bis 2 Minuten soll die Alkalität der Mutterlauge dieselbe bleiben oder nur um ein Geringes sinken; ist dies der Fall, so beträgt ihr Zuckergehalt in der Regel 0,2 bis 0,6 Proc., die Pfanne ist fertig und wird heiss abgelassen. — Das Verhältniss der Verwendung der 3 verschiedenen Salzsorten richtet sich hauptsächlich nach der Menge des bei der Zersetzung des Saccharats im Kühlhause erhältlichen Schleudersalzes, also auch nach der herrschenden Witterung, vorausgesetzt, dass keine künstliche Kühlung eingeführt ist. In erster Linie wird man soviel Schleuder- und braunes Salz zum Kochen verwenden, als der Betrieb

liefert, während das noch fehlende von dem weissen Salz zugesetzt wird. Nach Qualität ist das weisse Salz das beste, sodann kommt das braune, während Schleudersalz, obwohl trockener wie die beiden ersten Sorten, seines Zuckergehaltes (4 Proc.) wegen zurücksteht. Als Mittel einer längeren Betriebsperiode ergeben sich folgende Zusätze für 1 Pfanne mit 300 Kilogrm. Melasse:

II. Ablauf	660 Liter (0,4 Proc. Zucker und 11 Proc. Strontianhydrat) =	73 Kilogrm. $H_2SrO_2.8H_2O$
Schleudersalz	210 Kilogrm.	
braunes Salz	40 „	
weisses „	140 „	
zusammen	390 Kilogrm. Salz von 80 Proc. =	312 Kilogrm. $H_2SrO_2.8H_2O$,
	welche also . . . . führen.	385 Kilogrm. Strontianhydrat

Der durch Melasse eingeführte Zucker beträgt 150 Kilogrm. Setzt man den durch II. Ablauf und durch Schleudersalz eingeführten Zucker mit 10 Kilogrm. in Rechnung, so haben wir für die Pfanne 160 Kilogrm. Zucker, welche 248 Kilogrm. Strontianhydrat zur Bildung von Bisaccharat beanspruchen, es bleiben somit 137 Kilogrm. Hydrat zur Herstellung der nothwendigen Alkalität der Mutterlauge. Betrachten wir die Volum- und Gewichtsverhältnisse der in Betracht kommenden Stoffe etwas näher, so haben wir nach Zugabe und Lösung allen Strontianhydrats in runden Zahlen 960 Liter gesättigte Strontianlösung von 40 Proc. (3,25 Liter auf 1 Kilogrm. Melasse), wobei die beträchtliche Flüssigkeitsvermehrung durch condensirtes Wasser, infolge der Erhitzung und Verflüssigung der Masse entstanden, schon mit inbegriffen ist. Durch die Zufuhr von 300 Kilogrm. Melasse (220 Liter) steigt der Inhalt von 960 auf 1180 Liter, welche 160 Kilogrm. Zucker, d. h. 13,5 Volumenprocente (oder 11 Gewichtsprocente) enthalten. Nach dem Kochen haben sich abgeschieden 250 Kilogrm. Bisaccharat (155 Kilogrm. Zucker), chemisch rein und trocken als $C_{12}H_{22}O_{11}(SrO)_2$ aufgefasst, so dass gegen 1100 Liter Mutterlauge entstehen, welche ausser den Nichtzuckerstoffen der Melasse noch 5 Kilogrm. Zucker und die überschüssig zugesetzten 137 Kilogrm. Strontianhydrat (12,5 Proc.) in Lösung, sowie 250 Kilogrm. festes Saccharat in Suspension enthalten. Je höher die Alkalität der Nichzuckerlauge, um so niedriger ist ihr Zuckergehalt und umgekehrt. 12 bis 13 Volumprocente Hydrat sind das praktisch zweckmässigste Maximum, bei weniger steigt der Zuckergehalt rasch und beträgt beispielsweise in 10procentiger Lauge schon über 1 Proc. Quantitativ ist sowohl die Bildung wie die Abscheidung des Bisaccharats abhängig von dem Vorhandensein einer gewissen Alkalität, gleichviel, ob diese Alkalität von Strontian selbst herrührt, oder ob sie anderen Ursprunges ist, wenn sie nur in der Aequivalenz von 12 bis 13 Proc. $H_2SrO_2.8H_2O$ vorhanden ist. — Die Kocharbeit selbst geht zuweilen unter grosser Schaumbildung von Statten, weshalb der Steigraum der Pfanne ein beträchtlicher sein muss; er be-

trägt, wie aus oben Gesagtem hervorgeht, etwa $^{2}/_{3}$ der Pfannenhöhe. — Die Abscheidung des Saccharates beginnt schon unter 80° und vermehrt sich mit steigender Temperatur zusehends. Nach wenigen Minuten bei Siedehitze hat sie ihren höchsten Grad erreicht. Für die Betriebspraxis ist die bei erwähnter Temperatur beginnende Abscheidung indessen bedeutungslos, da nur bei Siedehitze (103°) oder nahe unter derselben gearbeitet wird. — Die erforderlichen Titrationen werden vom Kocher selbst mit dreiviertelnormal Salpetersäure und Phenolphtaleïn als Indicator ausgeführt. 1 Kubikcentim. dieser Säure zeigt 0,1 Grm. $H_2SrO_2.8H_2O$ (genau 0,09945; Sr = 87,2) an. In einem eigens für diesen Zweck gearbeiteten, abgeschliffenem 10-Kubikcentim.-Gläschen misst der Kocher die Probe in ein Porzellanschälchen ab und titrirt bis zum Verschwinden der durch Phenolphtaleïn erzeugten rothen Färbung. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Säure gibt die Volumprocente $H_2SrO_2.8H_2O$ an. Nach beendigtem Kochen wird der Inhalt der Pfanne sofort auf die eine der beiden Rinnen abgelassen, welche zur Vermeidung des Absetzens des Saccharates mit einem Rührwerk und zur Heisshaltung der Masse mit einem Dampfrohr versehen ist, gelangt sodann durch einen mit Kegel verschliessbaren Stutzen auf die Nutschen, auf denen die Trennung des Saccharats von der Nichtzuckerlauge mittels Filtration unter Luftverdünnung erfolgt. Ein muldenförmiger, wagrecht liegender Hohlraum, dessen untere und seitliche Umschliessung aus Gusseisen besteht, ist oben mit einer durchlochten, starken gusseisernen Platte verschlossen, auf der zunächst ein weitmaschiges Drahtnetz und auf diesem ein starkes leinenes Tuch ausgespannt liegt. Ein aufgeschraubter Rahmen klemmt das Tuch ein und bildet mit letzterem den Raum zur Aufnahme der zu filtrirenden Masse. An den Stirnseiten des Nutschkörpers sind zwei Achsen angeschraubt, von denen die eine hohl ist; sie ruhen auf Lagerböcken und kann die Nutsche mittels Zahnrades und Schnecke in eine um die Längsachse schaukelnde Bewegung versetzt werden. Durch die hohle Achse hindurch bis zur andern läuft ziemlich dicht unter der durchlochten Platte das mit Oeffnungen versehene Luftsaugerohr, dessen Austritt aus der Achse mittels Stopfbüchse gedichtet ist. Es führt zum Behälter und zur Luftpumpe und kann der Hohlraum der Nutsche hierdurch fast luftleer gepumpt werden. Das Rohr ist nahe an der Nutsche mit einem Absperrhahn, sowie mit einem Rohrstutzen versehen, der mit der Dampfleitung in Verbindung steht und ebenfalls mit einem Hahn absperrbar ist. Die Nutsche trägt ferner dicht unter der Platte einen Lufthahn und endlich in ihrem tiefsten Theile einen Ablasshahn für die im Hohlraum angesammelten abfiltrirten Laugen. In der Längsrichtung der drei Nutschen verläuft unter derselben eine eiserne zweitheilige Rinne zur Weiterführung der abgelassenen Nichtzuckerlaugen (des I. und II. Ablaufs). Sowie der Schnabel des Ablasshahnes über der Mitte der einen oder andern Rinne gestellt wird, ergiesst sich die Lauge darein, während der Hahn geschlossen ist, wenn der Hahnauslauf über der Scheidewand

steht. — Man lässt durch Oeffnen eines Kegelventils die heisse Masse von der Rinne so lange auf eine Nutsche abfliessen, bis der 20 Centim. hohe Rahmen fast zum Rande gefüllt ist und öffnet gleichzeitig den Hahn der Luftleitung; die Luftpumpe erzeugt im Hohlraum der Nutschen ein Vacuum von 55 Centim. und bewirkt dadurch eine rasche Filtration des Nutscheninhalts. Sobald die Nichtzuckerlauge soweit abgesogen ist, dass nur noch wenig über dem Saccharatkuchen steht, wiederholt man das Beschicken der Nutschen, lässt absaugen und beginnt jetzt, vorausgesetzt, dass der Kuchen schon die gewünschte Dicke von etwa 10 Centim. erreicht hat, die Nutsche langsam zu drehen, damit die Lauge über alle Stellen des Saccharatkuchens hinweggleite und fast gleichzeitig von der Oberfläche verschwinde. Durch diese Vorsicht wird die Bildung von Rissen im Saccharat verhindert oder wenigstens sehr beschränkt; wo sich solche einstellen, werden sie mit einem Spatel sofort verstrichen. Man schliesst den Absperrhahn der Luftsaugeleitung, öffnet den Luftzulasshahn und den Ablasshahn am Boden und lässt die Nichtzuckerlauge in die dafür bestimmte Rinne ablaufen. Letztere leitet die Lauge in die Kasten im Salzhause, in denen sie zum Abkühlen und Krystallisiren vorläufig stehen bleibt. — Das auf der Nutsche verbliebene braun gefärbte Rohsaccharat ist, weil mit Mutterlauge durchtränkt, noch sehr unrein. Um die Mutterlauge zu verdrängen, wird es mit 10procentiger heisser Strontianlauge gedeckt, welche mittels der neben der Saccharatrinne liegenden Decklaugenrinne auf die Nutschen gelassen wird. Sie wird 2 bis 3mal auf die wieder geschlossene und mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzte Nutsche mit der Vorsicht abgelassen, dass vor jeder neuen Decke die alte Decklauge möglichst abgesogen wird. Das Saccharat ist vollständig gereinigt, sobald ein ausgestochenes Stück von durchaus gleichmässiger, fast weisser Farbe erscheint, insbesondere in seiner untern Lage keine braun gefärbten Schichten mehr zeigt. Ist die Probe gut, so lässt man die Luftleere noch einige Zeit nachwirken, bis das Saccharat eine gewisse Festigkeit erlangt hat. Man schaltet alsdann die Nutsche wieder aus und lässt die Lauge in die für den II. Ablauf bestimmte Rinne ablaufen, welche sie nach dem Behälter führt; von hier wird sie mittels Druckkessels in den Kasten für II. Ablauf geschickt und zum Kochen bereit gehalten. Sie enthält durchschnittlich 0,4 Proc. Zucker, 11 Proc. Strontianhydrat und einen Theil der Nichtzuckerstoffe der Melasse. Da sie wieder zur Scheidung neuer Melasse verwandt wird, so verursacht sie keine Zuckerverluste. — Gewöhnlich hält man die Decklauge auf 8 bis 10 Proc. Alkalität. Bei geringerer Alkalität würde sich zu viel Saccharat lösen und der Zuckergehalt des II. Ablaufs in unzweckmässiger Weise zunehmen. Kocht man zum Beispiel zum Versuch etwas gereinigtes Saccharat während 10 Minuten mit Wasser, so zeigt das Filtrat 1,8 Proc. Zucker bei 4,3 Proc. $H_2SrO_2.8H_2O$. Das Nutschen geht in der Regel gut von Statten, indem das Saccharat leicht filtrirt. Doch nutscht es bisweilen langsam, ohne dass die Ursache dieser Erscheinung immer eine bekannte wäre; meistens aber dürfte

dieselbe auf fehlerhaftes Kochen zurückzuführen sein. Ausserdem kann zu starke Abkühlung der Masse oder der Decklauge, oder zu geringe Luftverdünnung, oder endlich die Beschaffenheit der Melasse selbst das langsame Nutschen verursachen. Immerhin muss für Heisshalten der Saccharatmasse sowohl wie der Decklauge gesorgt werden, indem der Inhalt der Rinnen durch Dampfheizung nahe am Siedepunkt erhalten wird. Die Filtertücher werden von Zeit zu Zeit auf den Nutschen selbst gewaschen und ausgedämpft, wenn nöthig durch neue ersetzt. Ihre Abnutzung ist gering. — Eine Kochpfanne gibt in der Regel 3 Nutschen voll Saccharat, nach Gewicht etwa das Doppelte vom Gewicht der Melasse. — Das gereinigte Saccharat, wie es auf den Nutschen zurückbleibt, ist anzusehen als Strontianbisaccharat, mehr als von seinem eigenen Gewicht Decklauge durchtränkt. Es enthielt z. B. eine Probe 23,6 Proc. Zucker, 18,1 Proc. SrO, 56,0 Proc. Wasser (bei 110^0 getrocknet) und 2,3 Proc. Krystallwasser und Verunreinigungen. In Wasser kochend heiss mit CO_2 aussaturirt, entsteht aus gedecktem Saccharat eine fast reine Zuckerlösung mit Quotienten von 96—100 und darüber; bei gleicher Behandlung des nicht gedeckten Rohsaccharats zeigt der Saft 75 Quotient. Der I. Ablauf enthält im Mittel 0,5 Proc. Zucker und 12,8 Proc. Strontianhydrat. Zur Controle des Kochens wird er täglich mehrere Male auf Zucker und Alkalität untersucht.

Von den Nutschen gelangt das Saccharat in's Kühlhaus. Man hebt das Saccharat mit Holzschaufeln von den geneigten Nutschen in die Saccharatkasten, kleine, längliche, flache eiserne Kasten von 90 Liter Rauminhalt, bedeckt es etwa zur Hälfte mit kaltem Wasser oder kalter 1,5procentiger Lauge, bringt 30 bis 36 Stück auf einen Kühlhauswagen und schiebt diesen nach dem freigewordenen Platz eines Kühlganges. Bei fortlaufendem Betriebe sind die drei Gänge des Kühlhauses mit 24 beladenen Wagen besetzt, 1 Wagen ist im Auf- oder Abladen begriffen, so dass also mindestens 750 Saccharatkasten im Gebrauche stehen. Die frisch beladenen Wagen gelangen abwechselnd in einen von zwei dafür bestimmten Gängen, durchlaufen denselben bis zum anderen Ende, kommen auf der Schiebebühne in den III. auf der Nordseite gelegenen Gang und nach vorne zurück. Von hier aus werden sie auf der Schiebebühne nach dem Safthaus zum Ausschlagen zurückgeschoben. Nach jedem zu- oder abgegangenen Wagen wird der ganze Kühlgang um eine Wagenlänge fortgewunden. Ein einzelner Wagen durchläuft also 2 Gänge und sind dazu 30 bis 36 Stunden hinreichend; in dieser Zeit hat sich in den meisten Fällen die Zersetzung des Saccharates vollzogen. Dasselbe ist alsdann in Strontianhydrat und Strontian haltige Zuckerlösung zerfallen. Die Krystalle von Strontianhydrat sind zu Klumpen von der Form der eingelegten Saccharatkuchen verwachsen. Ist die Kühlhaus-Temperatur höher als 10^0 oder die Zeitdauer kürzer als 30 bis 36 Stunden, so ist die Zersetzung des Saccharates unvollständig. Will man von der Witterung gang unabhängig sein, so ist eine Einrichtung für künstliche Luftkühlung geboten. Ohne die letztere kann nur in den Wintermonaten, etwa von

September bis April, gearbeitet werden und auch in dieser Zeit nicht immer günstig. Bei andauernden Temperaturen von 15 und mehr Graden kommt es vor, dass die Zersetzung nicht bis zur Hälfte vorgeschritten ist, dass also viel Strontian zur Saturation gelangt, was grössere Brennkosten und Strontianverluste zur weiteren Folge hat. Wo die theuere künstliche Kühlung nicht eingeführt ist, wird man, wie das in Hamersleben der Fall ist, durch Anlegen eines grossen Kühlhauses die nachtheiligen Folgen warmer Witterung zweckmässig verringern. — Zur Trennung der Krystalle von der Zuckerlösung dient der Ausschlagekasten. Von den Schmalseiten dieses eisernen rechteckigen Behälters verlaufen unter schwacher Neigung nach abwärts 2 Siebe nach der Mitte desselben, und bilden so gleichsam einen zweiten, schiefen Boden. Das Siebblech enthält zahlreiche Schlitze von 8 Millim. Länge und 1 Millim. Weite. In der Nähe der Oberkante des Kastens verlaufen parallel mit dessen Längsseiten und in geringem Abstande von letzteren 2 eiserne Schienen. Auf diesen werden die Saccharatkasten, 5 bis 10 Stück auf einmal, umgestürzt und entleert, die Krystallmasse auf dem Siebe unter Zuspritzen von kaltem Wasser mit Schaufeln und Krücken zerquetscht und gerührt, wobei die Zuckerlösung, etwa nicht zersetztes Saccharat sowie kleinste Krystalle von Strontianhydrat durch die Schlitze hindurch in den unteren Raum gelangen, während die Krystalle auf dem Siebe bleiben. Letztere werden sofort in den Schleudern mit leichter Decke von kaltem Wasser möglichst trocken geschleudert und durch den Trichter mittels Becherwerk nach dem Salzboden gehoben, um fernerhin zum Kochen verwendet zu werden. Das Schleudersalz ist mehr oder weniger gelb bis braun gefärbt, enthält durchschnittlich 85 Proc. $H_2SrO_2.8H_2O$ und 4 Proc. Zucker, letzterer herrührend von Bisaccharat, ferner von etwa während der Kühlzeit abgeschiedenem Monosaccharat sowie von anhängender und eingeschlossener Zuckerlösung. Des Zuckergehaltes wegen ist seine Wirkung beim Kochen eine minderwerthige wie die des weissen Salzes, da derselbe einen äquivalenten Theil von Strontian zur Bindung beansprucht. Die Ausbeute an Schleudersalz beträgt durchschnittlich 70 Proc. vom Melassegewicht, ist jedoch aus besprochenen Gründen sehr veränderlich. — Die entleerten Saccharatkasten werden in dem nebenstehenden mit Dampfrohr versehenen Waschkasten mit heissem Wasser oder mit Absüsswasser von den Pressen I. und II. Saturation ausgewaschen und sind zu neuem Gebrauch fertig. Bevor jedoch neues Saccharat eingelegt wird, gibt man wenig Wasser in dieselben, um das Anhaften des Saccharates zu verhindern. — Die in dem unteren Raum des Ausschlagkastens sich ansammelnde Zuckerlösung, Saccharatmaische genannt, wird von Zeit zu Zeit in den Maischsammelkasten abgezogen; sie enthält beispielsweise 12,0 Proc. Zucker und 2,2 Proc. SrO, so dass auf 1 Mol. Zucker in diesem Fall 0,6 Mol. SrO entfallen. Gewöhnlich ist der Gehalt an SrO etwas höher, nämlich $^3/_4$ Mol. auf 1 Mol. Zucker. Man kann im Mittel annehmen, dass von der Strontianmenge des Saccharates nach dessen erfolgter Zersetzung im Kühlhause nur $^1/_3$

in Lösung und zur Saturation gelangt, während $^2/_3$ in Form von Schleudersalz gewonnen werden, und darin liegt der grosse Vortheil der Zersetzung für die Betriebspraxis. — In denselben Maischkasten fliesst die von den Schleudern ablaufende Flüssigkeit und die vom Waschkasten. Man nimmt den Inhalt in den nebenstehenden Druckkessel und drückt ihn nach den Pfannen der I. Saturation. Dieselben haben den Inhalt der Scheidepfannen, enthalten Rührwerk, gemeinschaftliche Dampf- und Kohlensäureschlange, Schaumschläger, Zu- und Ablassstutzen. Nach dem Einnehmen der Maische wird dieselbe nahe zum Kochen erhitzt, mit etwa 13procentiger Kohlensäure möglichst neutral saturirt und aufgekocht; der im Saft enthaltene Strontian ist als Carbonat niedergeschlagen, aller Zucker ist in Lösung.

Die Zuckerlösung wird von dem entstandenen Strontiancarbonat durch die Filterpressen getrennt, welche mit Saftverdrängung eingerichtet sind. Der klare Saft fliesst in die Pfannen der II. Saturation, welche dieselbe Einrichtung wie die der I. Saturation, aber kein Rührwerk haben; er wird zum zweitenmal heiss bis zur Neutralität saturirt, auf die mit Curcumapapier geprüft wird. Sodann kocht man einige Minuten zur Zerlegung etwa vorhandenen doppeltkohlensauren Strontians, lässt in den zugehörigen Druckkessel ab und drückt durch die Filterpresse. — Man hat bei der übrigens einfach und glatt verlaufenden Pressenarbeit die Pressen so voll als möglich mit Schlamm anfüllen zu lassen, um die Kuchen nach dem Aussüssen und Ausdämpfen ziemlich trocken zu gewinnen. Zum Absüssen wird so lange heisses Wasser aus dem Druckkessel durchgetrieben, bis der Zuckergehalt der Schlammkuchen auf 0,2 bis 0,3 Proc. herabgesunken ist, und wird dieses Resultat mit 3 Hektoliter Wasser erzielt, das in der zu verschliessenden Ablaufrinne gemessen wird. Das Absüsswasser lässt man in den Waschkasten oder zu dem Safte fliessen. Nach dem Absüssen wird die Presse etwa 15 Minuten lang bei ganz geöffnetem Dampfventil ausgedämpft und hierdurch die gewünschte Festigkeit und Trockenheit der Schlammkuchen erzielt. — Die Schlammkuchen werden täglich auf Zuckergehalt untersucht; er beträgt 0,2 bis 0,3 Proc. Das Gewicht des Schlammes beider Saturationen beträgt gegen 50 Proc. der Melasse, der Zuckerverlust berechnet sich somit auf höchstens 0,15 Proc. der Melasse. Der Schlamm ist meistens rein weiss, von wechselndem Gehalt an Trockensubstanz, die fast nur aus kohlensaurem Strontian besteht. Der Zweck der II. Saturation ist lediglich der, Strontianverluste, die durch unvollständiges Saturiren sowie durch Trübelaufen der Pressen leicht entstehen könnten, zu verhüten.

Die weitere Behandlung des I. Ablaufes, d. h. der von den Nutschen zuerst ablaufenden strontianhaltigen Nichtzuckerlauge, welche in die grossen Krystallisationskasten des Salzhauses geleitet wird, ist folgende. Von den 13 Proc. Strontianhydrat, welche derselbe führt, krystallisiren hier nach 2 bis 3tägigem Stehen 6,5 Proc. aus. Die Lauge wird vom braunen Salz abgehebert nach der unter den Kasten hinweg führenden Rinne und durch den Behälter in die Centrifugalpumpe, die

sie nach der sogen. braunen Saturation hebt. Das braune Salz wird gleich oder nach nochmaligem Füllen und Abziehen der Kasten aufgeschöpft, abtropfen gelassen, um dann wie weisses Salz verwendet zu werden. Man erhält beiläufig 15 Proc. der Melasse.

In 3 Saturateuren wird die braune Lauge mit Saturationsgas und Soda aussaturirt, bis eine filtrirte Probe mit einer Lösung von kohlensaurem Natron keine Trübung mehr hervorruft, aufgekocht, einige Minuten im Kochen erhalten, nach dem Druckkessel abgelassen und durch 2 Filterpressen gedrückt. Es gelingt nicht immer, allen Strontian mit CO_2 allein zu fällen, indem ein Theil in Form organischsaurer Salze vorhanden ist, welche die Kohlensäure nicht zu zersetzen vermag. Dieser Antheil wird mit Soda oder (wenn die Abfalllauge auf Schlempekohle verarbeitet wird), auch mit kohlensaurem Kali gefällt. Die Menge der erforderlichen Soda beträgt für die Pfanne von 2 Kubikm. Füllung 1 bis 12 Kilogrm. Im Allgemeinen sind bei der braunen Saturation von 6,5 Proc. Strontianhydrat, 0,7 Proc. durch Soda bezieh. kohlensaures Kali zu fällen, der andere grössere Theil durch CO_2. Man laugt und dämpft die Pressen aus wie die der I. und II. Saturation, erhält $SrCO_3$ in Form von braunen Kuchen, welche weniger fest und rein sind, wie der weisse Schlamm. Sie werden ebenfalls geformt und zu Aetzstrontian gebrannt. Die Flüssigkeit nebst Waschwasser aber verlässt als Abfalllauge den Betrieb, indem sie in den ausserhalb des Gebäudes befindlichen Abfalllaugekasten fliesst, um von hier aus nach dem Felde gefahren zu werden. Ihr Gewicht beträgt rund 280 Proc. der Melasse, ihr Zuckergehalt 0,4 bis 0,5 Proc. Sie enthält die Nichtzuckerstoffe der Melasse, unter ihnen als werthbedingende Stickstoff und Kali, und ist namentlich auch aus dem Grunde ein schätzbarer Dünger, weil sie diese Stoffe in verhältnissmässig starker Lösung enthält, im Durchschnitt 0,58 Proc. Stickstoff und 2,16 Proc. Kali bei 1,056 spec. Gew. (13,8 Brix). Leider ist sie in den seltensten Fällen zu ihrem wahren Werthe verkäuflich und desshalb verarbeiten viele Fabriken ihre Abfalllauge auf Schlempekohle.

Der Strontianit wird von westfälischen Gruben in Stücken verschiedener Grösse geliefert. Er wird durch Aussieben von Stückchen, welche weniger als 2 oder 3 Centim. Durchmesser haben, befreit und das grobe Mineral zum Einsetzen in die Ofenkammern verwendet, während das feine ebenso wie das kleinstückige Waschgut in einer Kugelmühle zu Pulver gemahlen und dem weissen und braunen Schlamm zugemischt wird. Das Mineral ist mit Kalkspath, Thon u. s. w., oft auch mit Schwefelkies verunreinigt. Sein Gehalt an kohlensaurem Strontian schwankt im Allgemeinen von 70 bis 90 Proc. Folgende Analyse gibt die Bestandtheile einer umfassenden Durchschnittsprobe:

84,8 Proc.	$SrCO_3$
10,6	$CaCO_3$
3,8	Thon, Sand u. dgl.
0,7	Al_2O_3 und Fe_2O_3.

Der weisse und braune Schlamm sowie der Rückstand muss in eine bestimmte feste Form gebracht werden, ehe er zum Brennen eingesetzt werden kann. Zum Mischen, Formen und Trocknen ist der über dem Ofen liegende Raum bestimmt. Mittels Hängebahn und Fahrstuhl bringt man den Schlamm von der Pressstation nach dem Ziegelboden und zwar weissen und braunen getrennt. Der weisse Schlamm lässt sich leicht ohne jedes Bindemittel in der Ziegelmaschine (von Schlickeysen) formen. Diese Arbeit geht immer gut vonstatten, wenn nur die Schlammkuchen hinlänglich trocken sind, die Steine halten sich beim Trocknen und Brennen vortheilhaft. Der braune Schlamm dagegen ist zu weich, als dass er die ertheilte Form ohne Bindemittel während des Trocknens beibehielte. Man mischt daher die Masse mit wenig Gerstenkaff, oder mit Sägemehl, Torfmüll u. dgl. gut durcheinander und verfährt mit ihr wie mit dem weissen Schlamm. Der Einfachheit halber könnte man auch weissen und braunen Schlamm zusammen formen, jedoch eignen sich die gemischten Steine für den Brand schlecht. Ebenfalls mit Gerstenkaff wird der Rückstand gemischt, gestossen und geknetet, mit der Hand geformt und zum Trocknen aufgestellt. Nach 5 bis 10tägiger Trockenzeit sind die Steine zum Einsetzen geeignet. Das Brennen des kohlensauren Strontians geschieht in einem Kammerofen (System Mendheim) mit Generatorfeuerung. Es werden täglich etwa 16 Füllkasten Kohlen, halb Stein- halb Braunkohlen, zu 150 Kilogrm. eingefüllt, so dass der Brennmaterialaufwand für den Generator etwa 25 Proc. der Melasse beträgt. Beide Sorten Kohlen sind durch Absieben von den kleineren Theilen einigermaassen befreit. Die Füllhöhe über dem Planrost soll etwa 1,5 Meter betragen und kann leicht von den Schaulöchern aus controlirt werden. Die Roste werden mindestens alle 2 Stunden abgeschlackt und die Kohlenschichten durchstossen. An der Stelle, wo sich der Gasabführungskanal verzweigt, befindet sich ein eiserner Ueberführungskasten, durch welchen die Gase sowohl in den einen als auch in den anderen Längskanal geleitet werden können; dieser Kasten wird mit Sand abgedichtet. Der Ofen besteht aus 12 in 2 Reihen gemauerten, unter sich sowie mit dem Generator, dem Schornsteine und der Kohlensäurepumpe in Verbindung stehenden Kammern. Die Verbindungen sind mit eisernen Ventilen u. dgl. nach Belieben zu schliessen oder zu öffnen. An den der Hitze zumeist ausgesetzten Stellen ist das Mauerwerk mit besten Chamottesteinen, sonst aus geringeren Sorten und gewöhnlichen Mauersteinen gebildet. Von den beiden Gaszuführungskanälen zweigen je 6 mit Ventilen abzuschliessende Kanäle ab, welche unter die Mitte der 12 Kammern führen. Auf der Sohle jeder Kammer verlaufen in der Längsrichtung des ganzen Ofens 7 kleine gemauerte Kanäle, abwechselnd 4 Gas- und 3 Luftkanäle. Die ersteren stehen in Verbindung mit dem eben erwähnten Gaskanal, die letzteren mit Kanälen, die in der je zwei Kammern trennenden senkrechten Scheidewand von oben nach unten verlaufen und die Verbindung unter allen 12 Kammern herstellen. Zwischen jedem Gas- und Luftkanal der Kammersohle ist eine rinnen-

förmige Vertiefung stehen geblieben, deren also 6 vorhanden sind. Nun hat jeder Gas- und Luftkanal 7 sich gegenüberstehende Austrittsöffnungen nach der Seite jener Vertiefung hin. Gas und Luft begegnen sich also hier und bilden 7 Flammen über jeder Vertiefung, also 42 auf der ganzen Kammersohle. Die Summe der Querschnitte aller Gasaustritte beträgt 567 Quadratcentim., die der Luftaustritte 1880 Quadratcentim., es verhält sich also der Querschnitt eines Gasaustrittes zu dem eines Luftaustrittes wie 1 : 3,3. Im Gewölbe jeder Kammer ist eine Oeffnung zu dem gemeinschaftlichen Abzugskanal nach dem Schornstein, ferner eine Oeffnung nach der Kohlensäureleitung und endlich zwei Schaulöcher. An der Aussenseite des Ofens hat jede Kammer einen Eingang zum Ein- und Ausnehmen der Masse, der für jeden Brand vermauert wird. In diese Einsatzmauer wird ein kleines verschliessbares eisernes Probeloch zum Heraushacken der Löschproben eingesetzt. Auf der Decke des Ofens liegt das Kohlensäurerohr. Die Verbindung desselben mit derjenigen Kammer, welcher die Kohlensäure entnommen werden soll, wird durch ein aufzusetzendes Knierohr bewirkt. Man brennt Mineral, Schlammsteine und Rückstandssteine getrennt in besonderen Kammern. Von Mineral setzt man 3000 bis 4500 Kilogrm. in eine Kammer ein. Die grösseren Stücke setzt man auf die Sohle und überbrückt die schon erwähnten Vertiefungen damit, die kleineren kommen nach oben zu liegen. Die trockenen Schlammsteine werden mit Hängebahn und Fahrstuhl von den Gerüsten nach den Kammern gebracht und in rechtwinklig sich kreuzenden Reihen von bestimmtem Abstande aufgeschichtet, unten die weissen, oben die braunen Steine; eine Kammer wird durchschnittlich mit 1300 Steinen beschickt. Von Rückstandssteinen setzt man nur 1000 bis 1200 Stück ein. Die Mineral-, Schlamm- und Rückstandskammern können sich nach Vorrath und Bedürfniss beliebig folgen und verhält sich die Zahl der während einer Betriebszeit so eingesetzten Kammern wie 1 : 5 : 1,7. Wenn der Ofen im Betriebe ist, so sind acht Kammern gefüllt und zu einer Batterie verbunden, die übrigen werden beschickt oder entleert. Von ersteren 8 steht 1 Kammer im Brande, 4 rückwärts liegende sind gebrannt und 3 vorwärts liegende sind noch zu brennen. Nach 12 bis 18 Stunden ist eine Kammer fertig gebrannt. Der Einsatz der Schlamm- und Rückstandskammern hat sich nach dem Brande bedeutend gesetzt und ist mehr oder weniger durcheinander gefallen, so dass die ursprüngliche Form der Ziegel nur noch in den oberen Schichten einigermaassen erhalten ist. In der unteren Schicht bilden sich mitunter Verschlackungen der Glühmasse mit den Chamottesteinen, welche ausser dem Strontianverlust eine längere Brennzeit bedingen. Die einzige Schwierigkeit beim Brennen tritt in dem Falle ein, wo die Masse der Steine mit fortschreitendem Brande durch Sacken, Zerfallen, Zerbröckeln und Verschmelzen das Austreten, Verbrennen und Durchströmen der Gase erschwert und stellenweise ganz verhindert, oder die Hitze auf einzelne Stellen concentrirt, die dann geschmolzene und verschlackte Massen liefern. Diese Erscheinung tritt am leichtesten bei den Rück-

standskammern auf. Durch festes Formen, gutes Vertrocknen sowohl der Masse wie der fertigen Ziegel, richtiges Einsetzen derselben, durch vorsichtiges und ganz allmählliches Zugeben von Gas wird diesem Uebelstand wirksam vorgebeugt. Die Glühmasse von Mineral und Schlammsteinen erscheint weiss oder gräulich bis schwarz und enthält 80 bis 90 Proc. wasserlöslichen Aetzstrontian, die schwarze Rückstandsglühmasse nur 30 bis 35 Proc. Es entstehen 70 Proc. Glühmasse vom Mineral wie von der Trockensubstanz der Schlammsteine, demgemäss von einer Kammer mit 4000 Kilogrm. Mineral 2800 Kilogrm., von den Schlamm- und Rückstandskammern 2200 bis 3000 Kilogrm. Glühmasse. Der Gehalt des Saturationsgases an Kohlensäure beträgt 6 bis 24 Proc., im Mittel 13 Proc., je nach Inhalt und Gluthphase der brennenden Kammer. — Die beiden Arten von Glühmasse, die von Mineral und Schlammsteinen einerseits, I. Masse, und die von Rückstandssteinen andererseits, II. Masse, wurden getrennt gelöscht. Da letztere nur einen kleinen Bruchtheil von der ersteren ausmacht, so dienen beide Löschbatterien meistens für I. Masse und nur von Zeit zu Zeit wird eine Batterie für II. Masse in Anspruch genommen.

Die Einrichtung des Löschhauses ist oben beschrieben. Verfolgen wir die Löscharbeit einer Batterie mit I. Masse. Angenommen ein Kochkasten, z. B. der unterste Nr. 4, ist zum Einlöschen bereit. Die Kasten 1, 2 und 3 haben sich abgesetzt, 1 hat die schwächste, 3 die stärkste Lauge, alle sind heiss. Man nimmt die Lauge von 3 in den Druckkessel, schickt sie in den Löschkasten hoch, in welchen 500 Kilogrm. I. Masse eingewogen sind, rührt die Masse, welche sich mit grosser Heftigkeit löscht, mit Krücken, und lässt in Kochkasten 4 ab. Ist Nr. 4 nun bis zur gewünschten Höhe, etwa $^3/_4$ des Kastens, angefüllt, so wird gekocht und gerührt. Während des Löschens wird die Batterie „rangirt", d. h. die Lauge von 2 in 3, die von 1 in 2 genommen, 1 mit warmem Wasser angefüllt. Alle 4 Kasten werden eine schwache Stunde gekocht und gerührt, alsdann während etwa 2 Stunden absetzen gelassen, bis die Laugen ganz klar geworden sind. Die klaren Laugen enthalten, von einer äusserst geringen Menge Kalk abgesehen, nur Strontian in Lösung und zwar in runden Zahlen ausgedrückt, Nr. 4 : 30 Proc., 3 : 10 Proc., 2 : 4 Proc., 1 : 1 Proc. Hydrat. Nunmehr lässt man die 30procentige Lauge aus Nr. 4 solange nach den Krystallisationskasten im Salzhause abfliessen, als sie noch klar erscheint (es sind dies etwa 3 Kubikm.), lässt die Lauge von 3 in 4, von 2 in 3 und von 1 in 2, kocht und rührt Nr. 4, 3 und 2 und lässt absetzen, währenddessen der schlammige Rückstand von 1 nach dem Rückstandskasten abgelassen wird. Nach dem Absetzen ist die Arbeit in der Batterie um einen Kasten weiter geschritten, Nr. 1 wird mit der (etwa 15procentigen) Lauge von 4 eingelöscht, rangirt u. s. f. Den erwähnten Rückstandskasten lässt man voll werden, nimmt die sich absondernde leichte Lauge immer wieder in die Batterie zurück, bringt den festen Rückstand in grössere Gruben und auf Haufen, lässt ihn lufttrocken werden und nimmt ihn auf den Ziegelboden, wo er zu Ziegeln

geformt, gebrannt und als II. Masse gelöscht wird. Er besteht in lufttrockenem Zustande aus etwa 25 Proc. SrO, sodann aus Kalk, Kieselsäure, Thon, Schwefelsäure, Eisenoxyd und Thonerde und einer geringen Menge Kohlensäure; Strontian ist in Form von Hydrat, Carbonat, Silicat, Sulfat u. dgl. vorhanden. — Ebenso wie mit der I. gestaltet sich die Löscharbeit mit der II. Masse, dem gebrannten ersten Rückstand, doch sind die abgezogenen Laugen nur 10- bis 15procentig. Der hierbei entfallende II. Rückstand wird nicht wieder gebrannt, sondern dem Betriebe entzogen, lufttrocken enthält er noch 20 Proc. SrO, sodann die oben genannten Stoffe in verhältnissmässig grösserer Menge. Nur ein kleiner Betrag des Strontians würde durch nochmaliges Brennen in wasserlöslichem Zustande erhalten werden können. Der grösste Theil ist als Silicat und Sulfat vorhanden und dürfen die Kieselsäure und die Schwefelsäure als die gefährlichsten Rückstandsbildner angesehen werden, indem sie den hohen Strontiangehalt des Rückstandes, also auch den Strontianverlust in erster Linie bedingen.

In den geräumigen Salzhauskasten kühlen sich die abgezogenen Laugen ab und krystallisiren von den 30 bezieh. 10 bis 15 Proc. Strontianhydrat alles bis auf 1,5 Proc. aus, wenn sie bis auf die umgebende Lufttemperatur erkalten. Letzteres ist jedoch keineswegs erforderlich. Man zieht die kalten oder noch etwas warmen Laugen mit Heber ab, und drückt sie mit Druckkessel nach dem Decklaugekasten. Das auskrystallisirte weisse Salz wird aufgeschichtet und abtropfen gelassen; es ist feuchtes Strontianhydrat von etwa 80 Proc. $H_2SrO_2.8H_2O$-Gehalt; es wird mittels Becherwerk nach dem Salzboden gebracht und dient zum Kochen sowie zur Anreicherung der abgezogenen schwachen Lauge auf 8 bis 10 Proc., die sodann als Decklauge zum Waschen des Rohsaccharats verwendet wird. Liefert der Betrieb mehr schwache Lauge als hierzu erforderlich ist, so wird der Ueberschuss nach einem Behälter gebracht und an Stelle des Wassers zum Bedecken des reinen Saccharates in den Kühlhauskasten verbraucht, oder er wird nach der Löschbatterie zurückgedrückt; liefert er weniger, so wird die Decklauge mit Wasser angesetzt.

Der Dünnsaft, welcher von der Presse II. Saturation nach dem Behälter geflossen ist, wird in einer Stärke von 10 bis 13 Proc. Zuckergehalt und von der Reinheit 96 bis 100 erhalten. Seine Menge beträgt etwa das Vierfache vom Gewicht der Melasse. Man hat es bei der Deckarbeit ganz in der Hand, Saft von beliebig hohem Quotienten, bis zu 100 und darüber, zu erzeugen. Obgleich die höchste Reinheit mit Leichtigkeit zu erzielen ist, so empfiehlt sich eine solche Arbeit doch nicht, weil bei Verwendung von viel Decklauge eine grössere Nutschzeit erforderlich und weil der erhaltene II. Ablauf in grösserer als der zum Kochen hinreichenden Menge auftreten würde. Der Dünnsaft ist von fast wasserheller Farbe, vollkommener Klarheit und von rein süssem Geschmack. Es ist bekannt, dass Säfte vorkommen, welche einen Quotienten von über 100 haben, und dass diese Erscheinung durch die Annahme

der Existenz eines oder mehrerer zuckerähnlicher Stoffe von grösserem Polarisationsvermögen als das des Zuckers erklärt wird. Thatsächlich ist der Dünnsaft auch keine reine Zuckerlösung, denn er enthält, wenn auch in geringer Menge, anorganische und organische Nichtzuckerstoffe. Sein Salzgehalt ist um mehr als die Hälfte geringer wie der des Rübensaftes, folglich muss auch die Melassebildung mindestens um die Hälfte geringer und die Ausbeute an I. Produkt und Nachprodukten entsprechend höher sein.

Mit der Gewinnung des Dünnsaftes hat der Strontianbetrieb im engeren Sinne seinen Abschluss erreicht. Von dem Behälter aus wird der Saft nach dem Filterthurm der Rübenzuckerfabrik gepumpt, mischt sich in den Dünnsaft-Behältern mit dem von den Pressen II. Saturation kommenden Dünnsaft der Rüben. Der gemischte Dünnsaft hat nun eine um etwa 2 Proc. höhere Reinheit als der des Rübendünnsaftes, wenn wie gewöhnlich 4,5 Proc. Melasse vom Rübengewicht verarbeitet werden, und in dieser Qualitätsverbesserung der Rübensäfte liegt der grosse Vortheil der vereinigten Arbeit. — Der gemischte Saft wird über Knochenkohle filtrirt, verdampft, der Dicksaft noch einmal und zwar bis zur Alkalität von 0,04 CaO saturirt, über Knochenkohle filtrirt und verkocht. Hierbei verläuft die Arbeit in allen Stationen glatt, der Dicksaft kocht sehr schön und rasch. Nach eingetretener Kornbildung muss fleissig nachgezogen werden und man wird immer schönes und kräftiges Korn erzielen. — Die Schleuderausbeute betrug im Durchschnitt des ganzen Rüben- und Melasse-Betriebsjahres 72 Proc. I. Produkt von 94 bis 95 Polarisation. Die Nachprodukte verhalten sich ebenfalls günstig. Die Zucker sind im Salzgehalte selbstredend geringer, wie sie aus Rübenfüllmasse allein resultiren würden. — Die Zuckerverluste des Strontianverfahrens sind gering. Die Nichtzuckerlauge des Saccharats theilt sich in I. und II. Ablauf, der I. Ablauf wieder in braunes Salz und Lauge, die zur braunen Saturation gelangt. Nur der Zucker der letztgenannten Lauge geht verloren. Wir haben also in durchschnittlichen Zahlen:

240 Proc. braune Lauge von 0,5 Proc. Zucker	. =	1,20 Proc. Zuckerverlust
48 „ weisser Schlamm der I. und II. Satur. von 0,3 Proc. Zucker	. =	0,15 „ „
Summe der bestimmten Verluste		1,35 Proc.

vom Melassegewicht.

Nicht bestimmbare Verluste treten in nennenswerthem Betrage nicht auf. Um jedoch bei der Berechnung der Ausbeute sicher zu gehen, sowie wegen der Zuckerverluste der Knochenkohlenfiltration, werden dieselben in Hamersleben in der Art mit einbezogen, dass die bestimmten Verluste verdoppelt in Rechnung gesetzt werden. Dieser Betrag wird von dem Polarisationszucker der Melasse abgezogen und der restirende Zucker auf Füllmasse von gegebener Polarisation umgerechnet. Es enthalte die verarbeitete Melasse z. B. 50 Proc. Zucker, die bestimmten Verluste betragen wie oben 1,35 und die Polarisation

der aus Rüben und Melasse gewonnenen Füllmasse soll 85,0 betragen, so berechnen sich auf 100 Gewichtstheile Melasse:

In Verarbeitung genommener Zucker		50,0
Zuckerverlust durch braune Lauge	1,20	
„ „ weissen Schlamm . . .	0,15	
Bestimmte Verluste	1,35	
Dieselben doppelt abgezogen		2,70
Bleiben gewonnener Zucker		47,30

= 55,6 Proc. Füllmasse von 85 Proc. Polarisation und 72 Proc. Schleuderausbeute, mithin 40,0 Proc. Zucker I. Produkt.

Der wesentlichste Vortheil dieses Verfahrens liegt in der Verbesserung der Rübensäfte, in den geringen Zuckerverlusten und in der Gewinnung einer gut zu verwerthenden Düngerlauge.

Osmoseapparate stellt B. Hüttgen[1]) so auf, dass der eine 35 Centim. höher steht als der andere und lässt das aus dem ersten Apparate auslaufende Wasser, nachdem es in einem eingeschalteten Wärmeapparate wieder auf 97° gebracht ist, in den zweiten Osmoseapparat eintreten, um dasselbe nochmals zum Osmosiren zu benutzen. Hüttgen erzielte mit dem zweiten Osmoseapparate die gleichen Erfolge wie mit dem ersten, d. h. eine durchschnittliche Verbesserung des Reinheitsquotienten von 7,6, und dabei den Vortheil, dass nur noch halb so viel Abwasser abzudampfen war als früher.

Das Verfahren der Osmose mit Chlorammonium wird nach G. Dureaus[2]) in der Zuckerfabrik Haussy, Frankreich, in folgender Weise ausgeführt. Der vom 1. Produkt abgeschleuderte Syrup wird in einer Pfanne mit etwa 1 Proc. Chlorammonium versetzt und zum Aufkochen erhitzt; dann läuft das Gemisch nach dem die Osmoseapparate speisenden Behälter, wo es auf 100° erhalten und mit 10 bis 12 Th. Wasser bei 70 bis 75° osmosirt wird. Der Syrup soll nach dieser Behandlung etwa 11° B. (heiss) und einen Salzquotienten (Verhältniss von Zucker zu Asche) von 12 bis 14 besitzen, während vorher 1 Salz auf 5 bis 6 Zucker vorhanden war. Bei dieser Reinheit kann der osmosirte Syrup zum Rübensafte hinzugenommen werden, mit welchem er dann gemeinschaftlich verarbeitet wird. Die Wirkung des Chlorammoniums erklärt sich aus der Anwesenheit von Kali- und Natronsalzen mit organischen Säuren im Syrupe, welche weniger diffundirbar sind als die entsprechenden Salze der Mineralsäuren. Mit Chlorammonium bilden sich nun leicht diffundirbare Chloralkalien und organische Ammoniaksalze; erstere werden wegosmosirt, letztere durch die Saturation entfernt, indem der Kalk mit den organischen Säuren sich verbindet und das Ammoniak frei wird. Die Kalkverbindungen werden durch die Kohlensäure theilweise gefällt oder zersetzt. Der osmosirte Syrup muss vor der Mischung mit Rübensaft auf 20° abgekühlt werden, worauf derselbe zu 10 bis 20 Proc. dem Safte zugesetzt wird. Dann wird der Syrup

1) [illegible]rindustrie 1884 S. 216.
2) [illegible] de sucre 1883 Nr. 46.

mit Kalkmilch versetzt und kalt saturirt, was trotz des starken und steifen Schaumes ohne Schwierigkeit gelingt. Man erhitzt auf 85 bis 90° und lässt absitzen, worauf die 2. Saturation folgt. In Haussy geht nur der Dicksaft über Knochenkohle und zwar in geschlossenen, zu zweien vereinigten Filtern. Das Verkochen verlangt um etwa 50 Proc. grössere Apparate, wie ein solcher aber in Haussy nicht vorhanden ist. Man kann also nicht zu so grobem Korn kochen, wie man wünscht; dennoch ist die Füllmasse schön und gibt viel Zucker Nr. 3 von scharfem und ziemlich hartem Korne, einer normalen Arbeit entsprechend. Im Mittel werden 1600 Hektoliter Saft täglich verarbeitet und zur Zeit nur weisser Zucker erzeugt. Alle 8 Tage wird die Syruparbeit abgeschlossen, indem man den Syrup nicht zum Safte nimmt und eine bestimmte Menge Syrup, etwa 2 Liter auf 1 Hektoliter Saft durch Kochen auf 2. Produkt beseitigt. Dies ist unbedingt nothwendig, wenn man die Anhäufung von Nichtzucker und Melassebildnern vermeiden will, welche durch Osmose und Saturation nicht fortzuschaffen sind.

J. Cuisinier[1]) berichtet über Versuche in Ham (Dep. Somme) mit Kalkosmose, welche günstig ausfielen.

A. Scholvien in Halle (D. R. P. Nr. 26 739) empfiehlt die Reinigung von Melassekalklösungen durch Osmose. Zu diesem Zwecke wird die heisse Melasselösung mit so viel Kalk versetzt, dass auf 1 Mol. Zucker 3 Mol. Kalk kommen. Der ausgeschiedene Zuckerkalk wird durch Filterpressen getrennt, die abfliessende Lauge wird bei etwa 60° osmosirt. Dabei sollen die Melassebildner diffundiren, während die alles Calciumsaccharat enthaltende Lauge mit dem Zuckerkalke zusammen gemaischt zur Scheidung der Rübensäfte verwendet werden soll.

J. Kasalowsky in Prag (*D. R. P. Nr. 29 034) empfiehlt an bestehenden sowie bei neuen Osmoseapparaten den Flüssigkeitsstrom im Rahmen so zu vertheilen, dass die ganze zwischen je einem Rahmen eingeschlossene Flüssigkeitsmenge gleichmässig an der Bewegung theilnimmt, damit nirgends an der Osmosefläche eine Stockung eintrete. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, dass die aus dem Hauptkanal in den Rahmen eintretende Flüssigkeit gezwungen wird, sich in einem Seitenkanal längs der ganzen Seite (der Länge oder der Breite) des Rahmens möglichst gleichmässig zu vertheilen, und dass ebenso die aus demselben tretende Flüssigkeit längs der ganzen entgegengesetzten Seite ebenso vertheilt zum Hauptkanal gehen muss.

B. Höltken in Prieborn (*D. R. P. Nr. 25 802) beschreibt einen Apparat zum Erwärmen von Osmosewasser; — J. Felcmann[2]) einen selbständigen Regulator bei der Osmose.

V. Daix[3]) behauptet nunmehr einen Osmoseapparat mit

1) Journ. des fabr. de sucre 1884 Nr. 10.
2) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 8 S. *246.
3) Journ. des fabr. de sucre 12. März 1884; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. *342.

richtiger Arbeitswirkung, Osmogène rationnel, construirt zu haben. — L. Leplay[1]) macht Angaben über die Controle des Osmoseverfahrens. Das specifische Gewicht des osmosirten Syrups soll die Schnelligkeit angeben, mit welcher der Zufluss der Melasse zum Osmoseapparat zu erfolgen hat, um den Normalgrad der Osmose, welchen man erreichen will, zu erhalten. Wenn analytisch festgestellt ist, dass der osmosirte Syrup mit einem spec. Gew. von 15° abfliessen muss, so wird eine Ueberschreitung dieses Grades auf eine übermässige Speisung, ein Zurückbleiben hinter demselben auf einen nicht genügend schnellen Zufluss der Melasse schliessen lassen. Wenn das spec. Gew. der Exosmosewässer den gewünschten Grad überschreitet, so ist dies ein Zeichen, dass das Wasser dem Osmoseapparat nicht in hinreichender Menge zufliesst. Es bedeutet ein Uebermaass des Zuflusses, wenn das spec. Gew. der Exosmosewässer geringer sein sollte. — Die Bestimmung des Zuckers mittels des Polarisationsapparates und der Salze durch Veraschung mittels Schwefelsäure corrigirt durch den Coëfficienten 0,9 bietet die Handhabe zur Feststellung des Salzcoëfficienten und weiter der Menge krystallisirbaren Zuckers, welche in der der Osmose unterworfenen Melasse enthalten ist, sowie der Menge des als Melasse verbleibenden Zuckers. Ist die Menge des freien Zuckers bekannt, so kann man daraus den freien saccharimetrischen Quotienten (quotient saccharimétrique libre) ableiten. Da die Melassemenge ebenfalls bekannt ist, so kann man darnach den melassimetrischen Quotienten (quotient mélassimétrique) berechnen, d. h. diejenige Menge Zucker bezogen auf 100 Th. freien Zuckers, welche in Folge des Vorhandenseins fremder Bestandtheile an der Krystallisation verhindert wird. Durch Vergleichung des in den Osmoseapparat eintretenden Produkts (Syrup oder Melasse) mit den Produkten der Osmose (osmosirte Syrupe und Exosmosewässer) hinsichtlich des Salzcoëfficienten, des freien saccharimetrischen Quotienten und des melassimetrischen Quotienten kann man die Menge des frei gemachten Zuckers, die darin enthaltene Melassenmenge und weiter die Ausbeute an Zucker und an Melasse, welche die osmosirten Produkte bei der Krystallisation ergeben müssen, bestimmen. In den meisten Fällen nähert sich der industrielle Ertrag dem durch die Analyse bestimmten; sollten Abweichungen stattfinden, so können dieselben aus den Ergebnissen der Analyse selbst vorhergesehen werden. Wenn man z. B. die Bestimmung des Salzcoëfficienten, des freien saccharimetrischen und des melassimetrischen Quotienten von osmosirten Füllmassen oder Syrupen bei ihrem Austritt aus dem Osmoseapparat in einem gegebenen Augenblick vornimmt und die erhaltenen Zahlen vergleicht, so wird man erkennen können, ob die Osmose mit der erforderlichen Regelmässigkeit stattgefunden hat; unterscheiden sich diese Quotienten von einander, so kann man daraus schliessen, dass die Osmose nicht gut vor sich ge-

---

1) Bullet. de l'assoc. des chim. de sucrerie 1883 S. 164; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 12 S. 65.

gangen ist. Dieselbe Vergleichung mit den Exosmosewässern und der Exosmosemelasse angestellt, wird das Maass der reinigenden Wirkung der Osmose ergeben. Der Salzcoëfficient soll die Beziehung der Asche zum Zucker in der zu osmosirenden Flüssigkeit, in der organischen Flüssigkeit, in den Exosmosewässern und in der Exosmosemelasse darstellen; die Vergleichung der erhaltenen Zahlen ergibt das Maass des erzeugten Nutzens, d. h. die Menge der durch die Osmose ausgeschiedenen und der noch zu entfernenden Salze. — Die Bestimmung der Glycose wird darthun, ob die Flüssigkeit Glycose in Form von Zucker enthält, ob sie auf dem Wege ist, neue Mengen davon zu bilden, und ob die vorhandene Menge die Anwendung von Mitteln zur Verhinderung der Weiterbildung erlaubt. Ist Glycose in Form von Zucker nicht vorhanden, sondern nur Derivate, so kann man daraus schliessen, dass die Glycose sich entweder während der Aufbewahrung der Rübe oder im Saft vor der Defäcation gebildet hat; man kann daraus weiter folgern, dass die Glycose sich nicht während der Operationen der Fabrikation gebildet hat, dass die Ursache ihrer Bildung nicht mehr vorhanden ist, und dass es daher nicht mehr erforderlich ist, dagegen einzuwirken. — Die Bestimmung des freien Alkali ergibt den Grad der Alkalinität der Syrupe, welche in der Mehrzahl der Fälle dem Gehalte an Kali oder Natron, sehr selten an Kalk zuzuschreiben ist; diese Alkalien können sich in kaustischem Zustande oder als Carbonate vorfinden, was auf die Bildung der Glycose nicht ohne Einfluss ist. Das kaustische Alkali kann allein die Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in Glycose verhindern. Es ist daher von Nutzen, diesen Umstand zu constatiren. Wenn sich das kaustische Alkali nicht in genügender Menge vorfindet, so ist es unerlässlich, solches dem osmosirten Syrup zuzufügen. Dieser Zusatz ist um so nothwendiger, als das in den der Osmose unterworfenen Syrupen und Melassen enthaltene Alkali zum grossen Theil in den Exosmosewässern abgeht und die osmosirten Füllmassen davon stets weniger vor als nach der Osmose enthalten. — Die Austrocknung der zuckerhaltigen Flüssigkeiten in dünnen Schichten vor und nach der Osmose kann die mit ihnen vorgegangene Veränderung und selbst ihre Neigung zur Gährung und Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in Glycose darthun, je nachdem sie mit oder ohne Schaumentwicklung von Statten geht; ist die letztere gering, und tritt sie nur an der Oberfläche der ausgetrockneten Schicht auf, so ist nichtkrystallisirbarer Zucker noch nicht vorhanden, aber man kann überzeugt sein, dass diese Umwandlung während der Osmosirung eintreten wird, wofern nicht dagegen eingewirkt wird. Ist die ganze Schicht der ausgetrockneten Substanz schaumig geworden, so ist dies ein Zeichen, dass unkrystallisirbarer Zucker vorhanden ist, und dann ist es sehr oft zu spät, Mittel, welche die Bildung desselben verhindern sollen, anzuwenden. Die Austrocknung gestattet ferner, die Menge der Trockensubstanz zu bestimmen, von dieser den Reinheitsquotienten und, was noch besser ist, den Verunreinigungsquotienten abzuleiten. Er gibt unmittelbar die Beziehung der

fremden Bestandtheile zum Zucker in den verschiedenen zuckerhaltigen Flüssigkeiten an und erlaubt durch leichter fassliche Zahlen das gegenseitige Reinheitsverhältniss und den Grad der Verbesserung, welche sie durch die Osmose angenommen haben, abzuschätzen. — Die Bestimmung des Kalks und des Kalkquotienten ergibt die Menge des in den der Osmose unterworfenen zuckerhaltigen Flüssigkeiten enthaltenen Kalks und den Grad seiner Ansammlung in den osmosirten Syrupen. Die Menge des zuvor vorhandenen Kalks sowie die in den Syrupen in Folge mehrerer aufeinanderfolgender Osmosirungen sich ansammelnde, können die Ursache zu einer Verminderung der Zuckerausbeute aus den osmosirten Füllmassen werden. Die Kalksalze sind es, welche den Dünnsäften, Syrupen und Melassen jene zähe Beschaffenheit verleihen, welche man in der Fabrikation mit den Namen fette Syrupe, Fettsubstanzen u. s. w. bezeichnet. Steigt die Menge der Kalksalze bis zu dem Quotienten 0,5, so ist es unerlässlich, zum kohlensauren Natron seine Zuflucht zu nehmen. — Es ist ebenfalls sehr nützlich, die Menge des in Chlorkalium übergegangenen Chlors zu bestimmen. Man kann als ein Ergebniss der Praxis betrachten, dass die Zuckerausbeute aus den osmosirten Syrupen um so grösser ist, eine je grössere Menge Chlorkalium die Melassen enthalten. Der organische Gesammtquotient (quotient organique total) wird die Menge der theils in den osmosirten Flüssigkeiten, theils in den Exosmosewässern enthaltenen fremden Bestandtheile, welche den Zucker begleiten, ergeben; er wird dazu dienen, die Beziehungen dieser verschiedenen Flüssigkeiten zu einander hinsichtlich ihres Gehalts an organischer Substanz festzustellen und einen bisher sehr umstrittenen Punkt aufzuklären: die Rolle der organischen Substanzen bei der Bildung der Melasse.

Nach H. Propfe in Hildesheim (D. R. P. Nr. 28 838) werden die bei der Melasseentzuckerung erhaltenen Laugen mit zerkleinertem Torf versetzt und dann mit Steinkohlentheer oder Steinkohlentheeröl gemischt, bis das Ganze ein gleichartiges Gemenge ergibt; dasselbe wird in thönernen oder eisernen Retorten oder auch in gusseisernen Kesseln destillirt. Am Schlusse der Destillation wird durch ein in den Destillationsapparat geführtes Rohr zum Uebertreiben Dampf eingelassen. Es ergeben sich ausser Methyl- und Ammoniakverbindungen und viel Wasser flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, welche gereinigt und weiter verarbeitet werden. Der Rückstand ist eine poröse Koke, welche die Alkalisalze durch Auslaugen hergibt. Sollen statt kohlensaurer Alkalien kaustische Alkalien gewonnen werden, so wird der Masse von vorn herein Calciumhydrat zugesetzt.

Untersuchungsmethoden. Die richtigste Probe vom Rübenfelde wird nach nach H. Briem[1]) die sein, welche ausserdem, dass sie mindestens 30 Rüben umfasst, so dem Felde entnommen ist, wie die Rüben neben einander gewachsen, gross und klein, verzweigt und

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 134.

schön gewachsen, verletzt und unversehrt, kurz eine Probe ohne jegliche Auswahl. Nur so wird man sich vor Trugschlüssen hüten, nur so können wir Mittheilungen über angestellte Versuche Glauben entgegen bringen, nur so treten wir der Wahrheit am nächsten und verhindern, dass alle unsere Arbeiten illusorisch gemacht werden.

P. Reuss in Artern (*D. R. P. Nr. 25 755) verwendet zur Bestimmung des Schmutzes an Rüben und Kartoffeln einen Trog *d* (Fig. 245 u. 246), welcher auf dem gusseisernen Ständer *a* mittels Hebel *f* gehoben und gesenkt werden kann. Der Wagebalken *b* trägt an

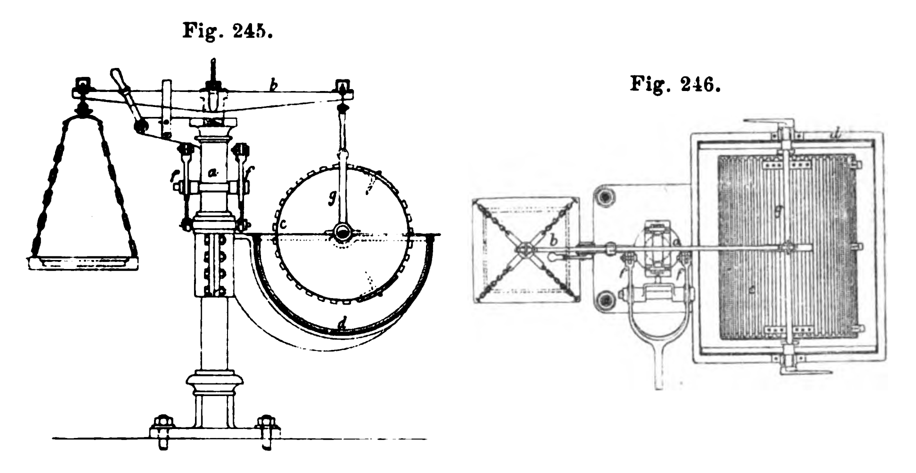


Fig. 245. Fig. 246.

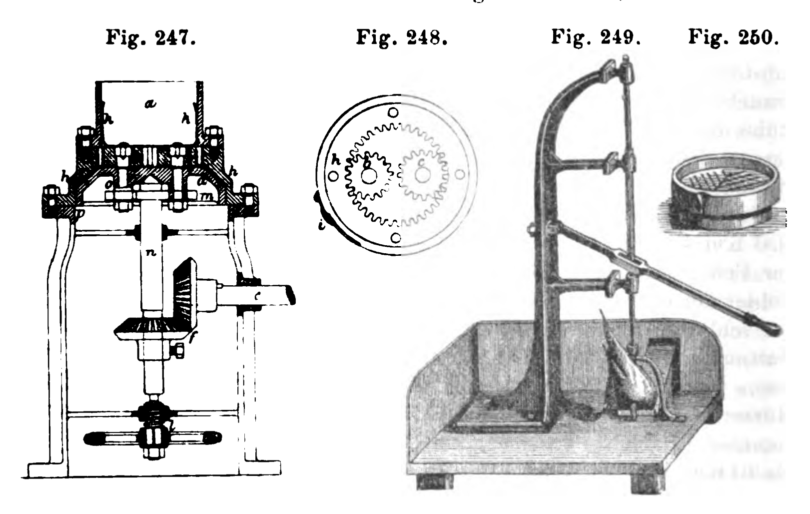
dem einen Ende eine Wageschale, an dem anderen mittels der Arme *g* eine in den Trog *d* hineinreichende Waschtrommel *c*. Die Achse dieser Trommel hängt in dem Gestänge *g* und wird, wenn die Trommel in Thätigkeit gesetzt werden soll, durch zwei in dem oberen Rande des Troges befindliche Lager aufgenommen. Beim Gebrauche des Apparates werden die Rüben in die Trommel gebracht und wird darauf ihr Gewicht festgestellt. Der Trog *d* wird gehoben und theilweise mit Wasser gefüllt. Durch Drehen der Trommel mittels der Kurbeln wird der Schmutz von den Rüben entfernt. Darauf wird der Trog wieder heruntergelassen und das überflüssige Wasser durch schnelles Drehen der Trommel von den Rüben abgeschleudert. Aus dem Verluste an Gewicht, welchen die Wageschale angibt, werden die verloren gegangenen Schmutzprocente berechnet.

Nach P. Suckow u. Comp. in Breslau (*D. R. P. Nr. 25 207) werden die für die chemische Untersuchung bestimmten Rüben zerschnitten in den cylindrischen Aufsatz *a* (Fig. 247 und 248 S. 844) der Rübenmühle geworfen. Die Drehung der Welle *e* wird mittels der Kegelräder *f* auf die Welle *n* und von dieser durch den Mitnehmer *m* und die Zapfen *o* auf den Mahlstein *d* übertragen. Dieser wird bei *p* in dem cylindrischen Theile des Gehäuses *h* geführt, welches mit innerer Ver-

zahnung versehen ist; auf letzterer rollen bei der Drehung des Mahlsteines zwei Stirnräder *b* und *c* ab und bewirken dadurch ein vollständiges Zermalmen und Zerquetschen der Rübenschnitzel. Sind diese so genügend vorbereitet, so fliessen die Schnitzel in die wie bei einer Farbenmühle mit Riefen versehene Mahlfuge *r*, in welcher dieselben zu dem gewünschten dünnen Breie zermahlen werden, welcher bei *i* durch einen Abstreicher abgelöst wird. Durch Drehen der Schraube *l* kann man die Mahlfuge *r* weiter und enger stellen. Der cylindrische Aufsatz *a* überdeckt den Zahnkranz des Gehäuses *h* und verhindert dadurch ein Herausquetschen der Masse nach oben. Ein Abstreicher *k* dreht sich mit der Welle *n* und löst die Masse vom Aufsatze *a* sowohl, wie von den Stirnflächen der Zahnräder *b* und *c* ab.

Die Untersuchung der Rüben nach dem Dippe'schen Verfahren wird in einigen belgischen Fabriken, zum Zwecke des Ankaufs nach Gehalt in folgender Weise ausgeführt. Man sticht aus 9 bis 10 Rüben mit dem Bohrer von Olivier-Lecq (Fig. 249) kleine 15 bis 20 Grm. schwere Stücke. Man legt die Rüben, z. B. 40 neben

Fig. 247. Fig. 248. Fig. 249. Fig. 250.



einander in eine Reihe und sondert daraus die erste, vierte, achte u. s. w. zur Probenahme aus, oder man theilt sie in Unterproben: kleine, mittlere und dicke, zählt und nimmt dann je nach der Zahl in jeder Probe eine entsprechende Zahl zur Probe. Hat man z. B. 10 kleine, 15 mittlere, 15 dicke, so nimmt man 2 kleine, 3 mittlere, 3 dicke. Zur Ausbohrung von 9 bis 10 Rüben braucht man 2 Minuten. Man soll die Rübe so halten, dass die Bohrung von der Spitze bis zum Kopfe geht; der Cylinder ist 10 bis 15 Millim. dick und von einer der Rübe entsprechenden Länge. Von 9 bis 10 Rüben erhält man so eine Durchschnittsprobe von 110 bis 125 Grm., welche man in sehr starken Bronzeformen (Fig. 250) von 12 bis 15 Centim. Durchmesser und

15 bis 18 Millim. Höhe auspresst. Im Boden dieser Formen befinden sich einige Rinnen zum Saftabfluss durch ein kleines seitliches Loch; auf dem Boden liegt ein kupfernes Siebblech. In jede Form kommen nur 2 bis 3 Rübenstücke neben einander. Die Formen greifen ineinander, so dass sie beim Pressen sich nähern können. Zum Auspressen ist ein Druck von 400 bis 500 Atm. erforderlich, so dass vortheilhaft eine Gschwindt'sche Presse (vgl. J. 1882. 742) verwendet wird. Der erhaltene Saft wird polarisirt[1]).

Nach H. Pellet[2]) ist das Verfahren von Violette zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe durch Erhitzen von 10 Grm. Schnitzel mit 10 Kubikcentim. Normalschwefelsäure und 40 Kubikcentim. Wasser und nachfolgendem Zusatz von 10 Kubikcentim. Kupferlösung zum Filtrate nicht empfehlenwerth. Die Flüssigkeit steigt leicht über, und es werden zu hohe Zahlen erhalten, da sich durch Einwirkung der Säure auf das Zellgewebe Stoffe bilden, welche Kupferlösung reduciren und normaler Rübensaft bereits Glykose enthält. Man sollte daher besser die Probe nur mit Wasser kochen und nun statt der Schwefelsäure 15 Kubikcentim. Essigsäure zusetzen. Auch bei Anwendung von Schwefelsäure kann man den Fehler aus der Einwirkung auf die Zellsubstanz vermeiden, wenn man sie nur auf den Saft wirken lässt. Dazu braucht man die Arbeit nur in zwei Theile zu theilen, nämlich mit der Rübe und dem Wasser nach dem Kochen beispielsweise 200 Kubikcentim. herzustellen und davon 100 Kubikcentim. durch Filtriren oder Abgiessen abzunehmen. Man invertirt diese durch Schwefelsäure, füllt auf 200 Kubikcentim. auf und hat so schliesslich 10 Grm. Rüben in 400 Kubikcentim. Aber alles dies ist umständlich und es bleibt immer der Fehler aus der Anwesenheit von Glykose im Rübensaft, welcher Fehler auf 0,2 bis 0,7 bei gewissen unreifen, und sogar auf 1 bis 1,5 bei schlecht erhaltenen Rüben steigen kann. — Zur Ausführung der Bestimmung mit Polarisation werden nach Vivien 30 Grm. von einem Rübendurchschnittsmuster fein zertheilt und in einem niedrigen Mörser mit grobem Sand (der vorher mit Salzsäure ausgezogen, vollkommen rein ausgewaschen, getrocknet und geglüht worden) und 15 bis 20 Kubikcentim. Wasser bis zu vollkommener Zerstörung aller Zellen verrieben. Das Gemisch darf nur das Aussehen eines dicken Breies haben. Man setzt 1 bis 2 Kubikcentim. Tannin zu, mischt gut im Mörser und vollendet die Scheidung mit 10 bis 12 Grm. Bleiessig, und verreibt nochmals zu vollkommener Mischung. Man bringt Alles auf ein Filter, wäscht Mörser und Filter mit heissem Wasser aus, bis man nach vollkommener Aussüssung nur etwa 280 Kubikcentim. Wasser verbraucht hat. Die erreichte Aussüssung erkennt man daran, dass

---

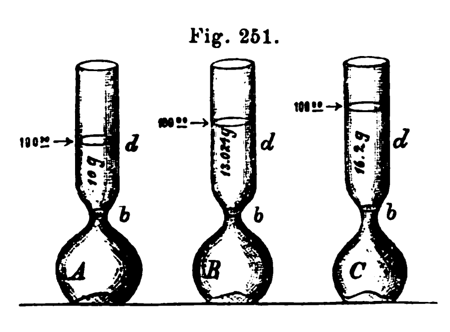
1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 172.

2) Bullet. de l'assoc. des chimistes 1884 Nr. 8; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 94; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 1240.

5 Kubikcentim. auf Platinblech verdampft und geglüht keine Verkohlung und keinen Geruch wahrnehmen lassen. Man kühlt auf 15° ab und füllt zu 300 Kubikcentim. auf, mischt gut, polarisirt mehrere Male und nimmt das Mittel. Um den Zucker in 100 Kilogrm. Rüben zu finden, ist dasselbe mit 1,635 zu multipliciren (für die älteren französischen Instrumente mit 16,35 Grm. Normalgewicht). Dieses Verfahren verlangt viel Zeit und gibt nur bei der alleräussersten Sorgfalt richtige Zahlen, da sehr leicht Zucker zurückbleiben und das Ergebniss viel zu niedrig ausfallen kann. Dasselbe gilt für die Vorschrift, den Brei oder die Schnitzel mit einer bestimmten Menge Wasser zu kochen und im Auszug den Zucker zu polarisiren; für genauere Resultate ist die Kenntniss des Wassergehaltes der Rüben erforderlich. — Man wägt daher meist in einer Porzellanschale 100 oder 200 Grm. Rübenbrei oder Schnitzel, tarirt, fügt 500 oder 1000 Kubikcentim. Wasser zu, lässt eine halbe Stunde unter Umrühren und Verhinderung des Anbrennens sieden, kühlt ab und wägt von neuem, um genau das Gewicht des zugesetzten Wassers zu finden. Endlich wird ausgepresst und der Zucker in 100 Kubikcentim. Saft durch Polarisation gefunden; man berechnet das Wasser in 100 Kubikcentim. und folglich im Gesammtgewicht des Breies, da man das Gewicht des zugesetzten Wassers und durch einen besonderen Versuch das Wasser in 10 Grm. kennt. Auch dieses Verfahren ist langwierig und sehr umständlich; es muss etwas Kalk zugesetzt werden, um Veränderung des Zuckers zu vermeiden, dabei ist unausgesetzte Aufmerksamkeit und ununterbrochenes Umrühren erforderlich. Die Alkoholverfahren sind vorzugsweise die von Payen, Scheibler, Soxhlet (S. 849). Pellet zweifelt nicht an der Genauigkeit der mit den verschiedenen Alkoholauszugsverfahren gewonnenen Resultate, macht aber darauf aufmerksam, dass es zwar leicht ist, danach vorzügliche Rüben, nicht solche mit weichem Fleische zu untersuchen. Wenn man nämlich über eine Reibe- oder eine Hackmaschine die Rübenstückchen gehen lässt, welche das Durchschnittsmuster bilden, so bleibt bei hartem und überhaupt bei gehaltreichem Fleische der Brei trocken, während bei armen, saftreichen Rüben der Saft so zu sagen nicht innig mit dem Mark vermischst bleibt, so dass es unmöglich wird, das Normalgewicht von wirklich gleichmässigem und durchschnittlichem Brei abzuwägen. Wenn man diesen Uebelstand dadurch zu vermeiden sucht, dass man in das Abzugsrohr nur Rübenstückchen einfüllt, so dauert die Auslaugung ausserordentlich lange. Ferner muss man, um der vollständigen Auslaugung sicher zu sein, dieselbe noch einmal wiederholen und die Lösung nochmals untersuchen. Freilich kann man mit einem gut eingerichteten drehenden Apparate 6 bis 12 Untersuchungen zugleich ausführen; aber bei zahlreichen Bestimmungen ist der Alkoholverbrauch doch auch zu beachten, und der Uebelstand bei weichen Rüben nicht zu übersehen. Soll der Alkohol wieder abdestillirt werden, so kostet das auch wieder Zeit. Das Stammer'sche Verfahren erfordert eine solche Menge Alkohol und solche Handgriffe, wie

sie nicht leicht in einem Fabrikslaboratorium ausführbar erscheinen. — Nach Pellet wird nun eine Rübenprobe, Brei oder Stücke, hergestellt und davon 10 Grm., 13,024 Grm. oder 16,20 Grm. abgewogen, je nachdem das Polarisationsinstrument ein Vivien'sches, ein deutsches oder ein gewöhnliches Laurent'sches ist. Andererseits bringt man in eines der besonders eingerichteten Kölbchen *A*, *B* oder *C* (Fig. 251) Wasser bis zu der gewürgten Stelle *b*, sowie 2 bis 4 Kubikcentim. Bleiessig. Dann lässt man in das Kölbchen einen kleinen durchlöcherten Porzellanknopf fallen, welcher bei *b* liegen bleibt. Auf diesen bringt man die abgewogene Rübenprobe, welche dann fast den ganzen Raum zwischen dem Knopf und dem 100 - Kubikcentim. - Strich einnehmen wird. Man füllt dann mit Wasser zu 100 Kubikcentim. auf und setzt das Kölbchen mit einer Bleischeibe in ein Wasserbad, in welchem etwas mit Salz versetztes Wasser erhitzt wird, um ohne zu starkes Kochen und Verdampfen den Inhalt des Kölbchens auf 100° zu bringen. Die Auslaugung der Rübe geht in Folge ihrer Lage an der Oberfläche der Flüssigkeit sehr rasch vor sich und ist in einer Stunde vollendet. Man nimmt den Kolben aus dem Wasserbad, lässt abkühlen, berichtigt das Volumen auf 100 Kubikcentim., schüttelt zusammen, filtrirt und polarisirt. Die Flüssigkeit ist ganz klar und farblos, so dass man eine Röhre von 400 Millim. benutzen kann. Die Scheidung ist durch den Bleiessig bewirkt, dessen Alkalität zugleich jede Zuckerveränderung verhindert. Die Ablesung ergibt also nach Halbirung sofort den Zucker in 100 Th. Rüben, bei 13,024 Grm. diesen Gehalt unmittelbar. Will man mit Kupferlösung arbeiten, so kann man die filtrirte Lösung invertiren u. s. w. Das von dem Porzellanknopf eingenommene Volumen ist in den 100 Kubikcentim. einbegriffen; das Volumen des Markes in der abgewogenen Menge kann vernachlässigt werden. Nach Violette liefern nämlich 10 Grm. Rübensubstanz nur 0,081 Kubikcentim. Unlösliches, für die 16,20 Grm. hätte man also nur 0,13 Kubikcentim. in Ansatz zu bringen und dies hat erst Einfluss auf die zweite Decimale des Zuckergehaltes. Für gewöhnliche Rüben genügt 1 Stunde Verbleib im kochenden Wasserbad, um allen Zucker aus 10 Grm. oder 16,20 Grm. in kleine Würfel zerschnittener Rüben in Lösung zu bringen, bei besonders reichen Rüben, wie bei 15- bis 16procentigen, muss man $1^1/_2$ oder 2 Stunden im Wasserbade erhitzen. — Zur Untersuchung frischer Schnitzel vor der Diffusion legt man während des Füllens der Diffusionsgefässe von jeden eine Handvoll zurück und verschliesst sie in eine Kiste, deren Inhalt man nach 12 Stunden untersucht, ohne befürchten zu müssen, dass sich in

Fig. 251.



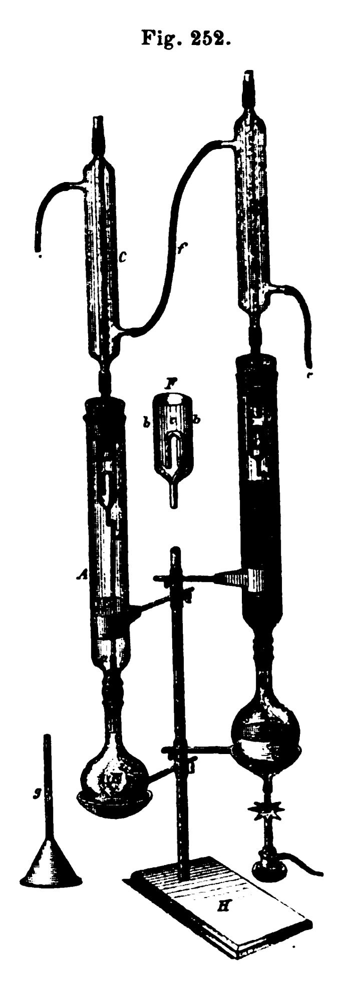
dieser Zeit der Zuckergehalt ändert. — Sind die Wurzeln zuckerreich und ist der Brei derselben trocken, so kann man sie vor der Untersuchung zerreiben. Sind sie zuckerarm, so dass Saftausfliessen stattfindet, so presst man den Brei aus, misst das Volum, nimmt die Dichtigkeit des Saftes und findet aus dem Unterschiede des Gewichtes den Pressling. Im Verhältniss dieser Mengen (des Saftes und des Presslings) misst man dann die Probe beider ab, um zusammen das Normalgewicht zu erhalten. Der Saft kommt in den Kolben, der Pressling in den oberen Theil zum Auslaugen. Durch diese Trennung geht das Auslaugen sehr rasch und ist nach $^1/_2$ Stunde beendigt, worauf man abkühlen lässt und auf 100 Kubikcentim. bringt, nachdem vorher 2 bis 3 Kubikcentim. Bleiessig in den Kolben gebracht worden sind. Pellet glaubt auch, dass es hinreichen würde, aus der Mitte jeder Rübe und über die ganze Fläche eine 2 bis 3 Millim. dicke Scheibe herauszuschneiden, diese in Schnitzel zu schneiden und durch eine kleine Schneidemaschine gehen zu lassen. Statt des Messers könnte man ein Schnitzelmesser anwenden, und von einer halben Rübe damit ganz regelrechte Schnitzel abschneiden, die nur noch zerkleinert zu werden brauchten. — Offenbar kann dasselbe Verfahren auch auf Zuckerrohr, Sorgho u. s. w. angewendet werden.

H. E. Stockbridge[1]) hat die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Zuckers in der Rübe verglichen. Nach dem alten Bleiessigverfahren werden 100 Kubikcentim. ausgepresster Saft mit 10 Kubikcentim. Bleiessig versetzt und polarisirt. — Nach Sickel (vgl. J. 1878. 853; 1882. 775) werden 13,024 Grm. gepresster Saft mit 1 Kubikcentim. Bleiessig versetzt und bis zu 50 Kubikcentim. mit absolutem Alkohol aufgefüllt. Ferner wurde das Verfahren von Scheibler (vgl. J. 1879. 783; 1880. 607), von Sickel-Soxhlet[2]) und von Degener (vgl. J. 1882. 779) verglichen. Letzteres Verfahren wurde auch in folgender Weise abgeändert. In einem 200-Kubikcentim.-Kolben wird mittels eines weithalsigen Neusilber-Trichters und eines Glasstabs 52,1 Grm. gut gemischter Rübenbrei eingebracht; die gebrauchten Gegenstände werden nachher mit 90procentigem Alkohol in den Kolben eingespült, worauf der Kolben mit einem Sicherheitsrohr versehen, in ein Wasserbad gestellt und die Temperatur desselben vermittels des Thermoregulators auf 80° gehalten. Alsdann lässt man den Inhalt des Kolbens 15 bis 20 Minuten sieden, nimmt den Kolben darauf heraus und bringt ihn durch Stehen oder Anwendung von kaltem Wasser auf Zimmertemperatur, fügt 5 bis 10 Kubikcentim. Bleiessig direkt hinzu, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt ab. Die klar erhaltene Flüssigkeit lässt sich gut polarisiren. Diese Methode ist etwas einfacher und bequemer, als das ursprüngliche Degener'sche Verfahren, denn sie

1) Inauguraldissertation, Göttingen 1884.
2) Dingl. polyt. Journ. 232 S. *461; vgl. J. 1883. 801.

verlangt nur eine Auffüllung des Alkohols und eine Filtration. — Um nun aber mehr Rübenbrei als Scheibler zu verwenden, ohne den wenig einfachen Apparat von Soxhlet anwenden zu müssen, empfiehlt Stockbridge einen Extractionsapparat, dessen Cylinder *A* (Fig. 252) ein unten etwas verengtes Glasrohr von 32 Centim. Länge und 3,6 Centim. Weite bildet. Durch die untere mit einem Kautschukstopfen verschlossene Oeffnung desselben geht ein unten schräg abgeschliffenes Rohr *B* von 28 Centim. Länge und 0,8 Centim. Weite, welches den Extractionscylinder mit dem 250-Kubikcentim.-Kolben *E* verbindet, dessen Kautschukstopfen es durchsetzt. Der ringförmige Raum zwischen dem Rohr *A* und dem Cylinder *B* ist zur Aufnahme des Rübenbreis bestimmt und fasst etwa 100 Kubikcentim. Ferner ist das Rohr *B* eben oberhalb des Gummistöpsels mit einem Loche *a* versehen, und um das Rohr ist an dieser Stelle ein Stück Drahtnetz gewickelt, so dass, wenn Flüssigkeit in dem Brei enthalten ist, dieselbe klar und ohne Schwierigkeit in den Kolben ablaufen kann. Das obere Ende des Cylinders ist mit einem Gummistöpsel verschlossen, durch welchen das Rohr des Rückflusskühlers *c* hindurchgeht. Wenn der Inhalt des Kolbens zum Sieden gebracht wird, gehen die Dämpfe durch das Aufsteigerohr *B* in den Cylinder *A* und der Inhalt desselben wird beinahe auf die Siedetemperatur des Alkohols erwärmt, während der Alkohol sich zum Theil verflüssigt, den Rübenbrei durchtränkt und theilweise durch die Oeffnung *a* in den Kolben *E* zurückgelangt. Der nicht in *A* verflüssigte Alkoholdampf geht in den Kühler *C*, wo er verdichtet wird und in den Apparat zurücktropft. Um nun ein plötzliches und vollständiges Durchtränken des Rübenbreies zu bewirken, wird im oberen Theile des Extractions-Cylinders der Apparat *D* oder *F* mittels eines Kautschukstopfens an dem unteren Ende des Kühlrohrs befestigt. Dieser Apparat ist ein 2,5 Centim. weites und 7,5 Centim. langes, unten verschlossenes Rohr, welches oben mit zwei Löchern *b* versehen ist, durch welche die

Fig. 252.



Dämpfe in das Kühlrohr gelangen. Dem im Kühler verflüssigten Alkohol wird somit nicht gestattet, auf den Inhalt des Extractors *A* zu tropfen, sondern er wird gezwungen, in dem Gefäss *D* sich zu sammeln. Durch den Boden des Gefässes *D* geht eine oben hebeartig bis nahe zum Boden des Gefässes umgebogene Röhre *c*, und hierdurch wird ähnlich wie im Soxhlet'schen Fettextractionsapparate bewirkt, dass, sobald sich soviel Alkohol im Gefäss angesammelt hat, dass die Biegung der Röhre bedeckt ist, der Heber seine Wirkung beginnt und augenblicklich die ganze angesammelte Menge Alkohol auf den Rübenbrei ergiesst. Hierdurch wird die ganze Oberfläche des Rübenbreies bedeckt und alle Theile werden viel sicherer getroffen, als wenn der Alkohol stets auf dieselbe kleine Stelle fällt; der Zuckersaft wird rasch verdrängt und fliesst durch das Drahtnetz und das Loch des inneren Rohres in den Kolben. Hier verdampft der Alkohol von neuem, verflüssigt sich und nach einiger Zeit beginnt der Heber von neuem seine Thätigkeit. Man regelt die Flamme so, dass der Heber möglichst alle drei Minuten in Wirksamkeit tritt. Das Verfahren wiederholt sich also je nach der Stärke der Erhitzung stündlich 12 bis 30 Mal, und wird jedes Mal der ganze innere Theil des Apparates mit seinem vollständigen Inhalt mit reinem heissen Alkohol ausgespült. — Zum Zweck einer Zuckerbestimmung bringt man 80 Grm. Rübenbrei mittels eines langhalsigen Neusilber-Trichters *g* in das Extractionsrohr, etwa 140 Kubikcentim. 95procentigen Alkohol in den Kolben, erhitzt das darunter befindliche Sandbad oder Drahtnetz und erlangt in etwa $1^1/_2$ Stunden genügende Auslaugung des Breis. Dann wird der Kolben, welcher den ganzen Zuckerinhalt der Rüben enthält, von dem Extractor entfernt, der Inhalt in einem 200-Kubikcentim.-Kolben eingebracht, mit Alkohol nachgespült und 5 Kubikcentim. Bleiessig zugesetzt. Man füllt nun den Kolben mit 95procentigem Alkohol bis zur Marke auf, filtrirt ab und polarisirt in gewöhnlicher Weise. Die abgelesenen Polarisationsgrade müssen nachher ganz wie die mit dem Scheibler'schen oder Soxhlet'schen Apparaten erhaltenen Resultate umgerechnet werden, um den procentigen Zuckergehalt der Rübe zu ermitteln, d. h. $52{,}906 \times p : 80 = Z$.

Mit Hülfe der beschriebenen Apparate und Methoden wurde eine grosse Anzahl von Zuckerrüben aus der näheren oder ferneren Umgebung von Göttingen untersucht, indem man stets eine Rübe auf dem Reibeisen zerrieb, von dem gutgemischten Brei die für die jeweilig benutzten verschiedenen Apparate oder Methoden passenden Mengen abwog und gleichzeitig auf verschiedene Weise den Zuckergehalt derselben bestimmte. Aus der Tabelle I (S. 851) ergibt sich, dass die ältere Saftpolarisationsmethode und die Sickel'sche Saftmethode wenig abweichende Zahlen geliefert haben, beide Methoden haben jedoch bedeutend höhere Zahlen geliefert als Scheibler's Extractionsmethode, nämlich im Durchschnitt 0,79 Proc. Ob aus einigen sehr zuckerreichen Rüben (z. B. Nr. 5, 10), welche etwas welk gewesen sein mögen, der Alkohol des

Scheibler'schen Verfahrens nicht allen Zucker ausgezogen hat, ist nicht festgestellt.

Tabelle I.
Analytische Vergleichung der beiden Saftpolarisations-Methoden mit Scheibler's Extractions-Methode.

Nr.	Bleiessig-polarisation[1]) Proc.	Sickel[1]) Proc.	Scheibler I. Proc.	Scheibler II.
1	16,49	16,77	16,17	—
2	13,42	13,34	12,42	—
3	15,30	16,11	13,84	13,85
4	15,06	15,82	15,35	15,25
5	16,96	16,77	15,43	15,77
6	14,91	14,65	14,11	14,26
7	13,50	13,11	12,81	12,87
8	16,67	16,36	16,44	16,54
9	16,96	16,80	16,34	16,36
10	18,89	18,58	16,38	16,36
	158,16	158,31	149,29	121,26
Durchschnitt	15,81 Proc.	15,83 Proc.	15,03 Proc.	

In der zweiten Versuchsreihe wurden 10 Rüben nacheinander gleichzeitig mittels Scheibler's und Degener's Methode untersucht. Leider sind die Zahlen nicht so übereinstimmend, wie vornherein erwartet wurde, denn es zeigten sich, obgleich die beiden Parallelproben der Scheibler'schen und auch der Degener'schen Methode gut untereinander stimmen, in einigen Fällen nicht unbedeutende Unterschiede zwischen beiden Methoden, während in anderen Fällen diese gering oder gar nicht vorhanden waren. Da es nun nach Degener sehr auf ganz genaues Einhalten der von ihm angegebenen Bedingungen der Auffüllung, Anwärmung u. s. w. ankommt, indem sonst grosse Unterschiede entstehen können, so sind weitere bezieh. Versuche erforderlich. Wie angegeben, hat Stockbridge im Laufe der Arbeiten die Degener'sche Methode dadurch verbessert, dass er den Bleiessig direkt in die Kölbchen gegeben und dann erst filtrirt hat. Er hat hierauf 8 Rüben nach beiden Methoden untersucht und nach der verbesserten Methode höbere Resultate als nach der ursprünglichen erhalten, welche sich bis auf 0,2 Proc. den Resultaten der Scheibler'schen Extraction nähern.

Tabelle II (S. 852) zeigt die bei der Vergleichung der genannten Extractionsapparate erhaltenen Resultate:

1) Wie stets in diesen Tabellen ist die Berechnung des Zuckers auf die Rübe ausgeführt. In diesem Falle durch Multiplikation der für den Saft erhaltenen Zahlen mit 0,95.

Tabelle II.

	Vergleichung der drei Extractionsapparate von					
	Stockbridge		Scheibler		Sickel-Soxhlet	
	I	II	I	II	I	II
	13,48	13,49	13,39	13,44	13,03	13,06
	13,38	13,38	13,13	13,24	12,97	13,12
	13,31	13,39	13,06	13,13	13,08	13,16
	15,33	15,49	15,10	15,17	15,10	14,91
	14.48	13,56	13,98	14,00	13,96	13,85
	13,75	13.68	13,46	13,62	12,61	12,51
	14,94	14.99	14,71	14,61	14,45	14,61
	13.60	13,62	13,31	13,34	13,18	12,84
	14,89	14,87	14.61	14,92	14,53	14,50
	12.14	12,16	12,03	11,99	11,86	11,84
	139,30	138,63	136,77	137,46	134,77	134,10
Durchschnitt	13,89 Proc.		13,71 Proc.		13,44 Proc.	

Um zu sehen, wie lange Zeit man extrahiren muss, um die im Brei enthaltene Zuckermenge in für die Praxis genügender Weise sicher auszulaugen, hat Stockbridge sowohl mit Scheibler's, als mit seinem und auch mit dem Sickel-Soxhlet'schen Apparat eine Reihe von Versuchen angestellt, in denen er Brei von denselben Rüben während der auf der Tabelle III in der Spalte 1 angegebenen Zeit-

Tabelle III. Einfluss der Zeitdauer.

Rübe Nr.	Stockbridge			Scheibler			Soxhlet-Sickel		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
1	22 24 1 St.	0,47 1½ St.		21,85 1 St.	0,38 1½ St.		21,92 1 St.	0,47 1½ St.	
	22,37 1 St.	0,50 1½ St.		21,83 1 St.	0,33 1½ St.		21,80 1 St.	0,45 1½ St.	
2	22,95 1 St.	0,35 2 St.		22,67 1 St.	0.37 2 St.		22,20 1 St.	0,37 2 St.	
	23,02 1 St.	0,17 2 St.		22,45 1 St.	0,40 2 St.		22,45 1 St.	0,27 2 St.	
3	22,87 2 St.	0,10 3 St.	0.07 2 St.	22,82 2 St.	0,37 3 St.	0,02 2 St.	22,32 2 St.	0,35 3 St.	0,12 2 St.
	28,85 2 St.	0,07 3 St.	0,07 2 St.	22,90 2 St.	0,57 3 St.	0,02 2 St.	22,27 2 St.	0,35 3 St.	0,10 2 St.
4	18,65 1½ St.	0,10 5 St.	0,00 1½ St.	18,45 1½ St.	0,30 5 St.	0,07 1½ St.	18,22 1½ St.	0,10 5 St.	0,07 1½ St.
	18,67 1½ St.	0,27 5 St.	0,00 1½ St.	18,42 1½ St.	0,27 5 St.	0,05 1½ St.	18,20 1½ St.	0,25 5 St.	0,07 1½ St.
5	19,75 8 St.	0,00 1 St.		19,45 8 St.	0,17 1 St.	0,00 1 St.	19,87 8 St.	0,00 1 St.	
	19,7[illegible] [illegible]	0,00		19,42 8 St.	0,20 1 St.	0,00 1 St.	19,57 8 St.	0,00 1 St.	

dauer behandelte, den Auszug polarisirte, darauf nach Reinigung der Kolben während der in der Spalte 2 angegebenen Zeitdauer mit frischem Alkohol behandelte, den Auszug polarisirte, und dieselbe Operation während der in Spalte 3 verzeichneten Zeitdauer wiederholte. Weitere Auszüge ergaben nichts mehr.

In der Tabelle III sind die so erhaltenen Polarisationsgrade angegeben, und es folgt bei näherer Betrachtung der einzelnen Zahlen, dass in der That ein nur einstündiges Erhitzen bei keinem der untersuchten Apparate zu so vollkommener Extraction hinreichend ist, dass die folgenden Auszüge optisch ganz unwirksam sind, im Gegentheil ist hierzu bei Stockbridge's Apparat ein 6- bis 7stündiges Kochen erforderlich, während bei dem Scheibler'schen und Sickel-Soxhlet'schen Apparat 8 bis 9 Stunden nöthig sind. Das nach 2 Stunden Extrahirte entsprach bei ersterem Apparat 0,1°, oder etwa 0,065 Proc. Zucker, während mit den beiden andern Apparaten noch etwa 0,3° Drehung oder 0,19 Proc. Zucker durch eine weitere Extraction von 2 Stunden erhalten wird. Nach 5 Stunden verschwindet bei ersterem Apparat die Drehung des neu erhaltenen Auszuges fast völlig, während mit den beiden andern Apparaten noch eine Spur erhalten wird. Um eine absolut unwirksame Lösung zu bekommen, genügten für den ersteren Apparat 6,5 Stunden, für die übrigen 8 Stunden. Der Gesammtzuckergehalt stellt sich bei Stockbridge's Apparat etwas höher als bei den anderen. Für praktische Zwecke genügen 1,5 bis 2 Stunden.

Zur Bestimmung des Saftcoefficienten der Zuckerrübe empfiehlt F. Sachs[1]) folgendes Verfahren: Ein Stück trockenes Linnen oder Wolltuch, wie man es bei den gewöhnlichen Versuchen verwendet, wird auf eine zuvor tarirte Porzellanschale gelegt; man bringt darauf soviel Rübenbrei oder zerkleinerte Rübenschnitte, als man zu den Rübenuntersuchungen gewohnt ist zu nehmen, und wiegt. Die Differenz gibt uns das Gewicht der in Arbeit genommenen Substanz, welches mit A bezeichnet wird. Darauf wird der Brei in dem Tuch ausgepresst und der Saft (J^1) aufgefangen[2]), gespindelt und polarisirt. Der Rückstand (R^1) wird ohne Verlust in einen dünnwandigen Glascylinder von bekanntem Gewicht (sammt einer eingebrachten Glasstange) eingefüllt und gewogen. Dann wird heisses Wasser[3]) darauf gegossen und mit dem Glasstabe gut umgerührt. Wenn das Wasser nur mehr warm geworden ist, kühlt man rasch ab und wiegt, um die Menge des hinzugefügten Wassers kennen zu lernen. Der mit Wasser durchtränkte Rückstand

1) Bullet. de l'assoc. des chim. 1884 Nr. 5; Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 433.

2) Es ist gut, den Saft J^1 auch zu wiegen und mit heissem Wasser das feuchte Tuch und die Presse abzuwaschen. Die Waschwässer werden aufgefangen, gewogen und polarisirt, und das gefundene Gewicht im Verhältniss zur Polarisation vom Saft J^1 abgezogen. Dies gibt eine ausgezeichnete Controlle.

3) Besondere Versuche haben erwiesen, dass unter diesen Umständen eine bemerkenswerthe Inversion des Zuckers nicht stattfindet.

wird nun auf ein anderes trockenes Tuch gebracht und ausgepresst. Der Saft (J^2) wird gesammelt und der Rückstand (R^2) abermals genau so wie früher mit heissem Wasser behandelt. Man erhält einen dritten, sehr stark verdünnten Saftantheil (J^3) und ebenso einen Rückstand (R^3), der nunmehr sehr wenig Zucker enthält. Dieser Rückstand wird ebenfalls gewogen, dann getrocknet und ein zweites Mal gewogen. Die zweite Wägung gibt die Menge des Zellgewebes (Mark), während das beim Trocknen verdampfte Wasser (e), als von annähernd gleichem Zuckergehalt, wie der Saft J^3 angesehen werden kann. Angenommen die procentuellen, in den Saftantheilen J^1, J^2, J^3 gefundenen Zuckermengen seien p^1, p^2, p^3, so lässt sich der Zuckergehalt (p) des Breies leicht finden: $p = (J^1p^1 + J^2p^2 + J^3p^3 + ep^3) : A$ und da J^1 der nach der gewohnten Methode gefundene Saft ist, so wird der Saftcoefficient sein $C = p : p^1$. Nach dieser Methode wurde gefunden:

	Mittels einer starken Presse	Mittels einer gewöhnlichen Spindelpresse
Für Rübenbrei	0,94 bis 0,95	0,94
Für gehackte Rübenschnitte .	0,99 bis 1,00	0,97 bis 0,98
Für ganze Rübenschnitte . .	1,10	1,05

Im Saftcoefficienten des Rübenbreies zeigen sich keine besonderen Schwankungen, während jener der Schnitte bei einer geringeren Pressung sich vermindert. Da der letzte, durch eine starke Pressung aus den Schnitten gewonnene Saftantheil eine sehr ungleichmässige Zusammensetzung hat, wird die Genauigkeit der Analyse in diesem Falle durch die Form der Presse kaum erhöht. Dagegen ist die Art der Zerkleinerung von der höchsten Wichtigkeit. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass sich nur der Saft aus den zerrissenen Zellen leicht gewinnen lässt. Ist die Zerkleinerung eine unvollständige, so wird die Pressung eine Verdünnung des Saftes entweder durch das Intercellularwasser oder, was wahrscheinlicher ist, durch einen verdünnteren Saft herbeiführen. Daraus folgt, dass die Methode der Untersuchung der unzerkleinerten Rübenschnitte zu verwerfen ist, denn dieselbe gibt äusserst abweichende Resultate (vgl. J. 1882. 772). — Einfacher ist folgendes Verfahren. In einer Porzellanschale mit aufgelegtem Presstuch werden 400 bis 500 Grm. Rübenbrei abgewogen, dann abgepresst und der Saft wie gewöhnlich polarisirt. Der Rückstand kommt sammt dem Tuch wieder auf die Wage und wird gewogen, dann wird der Rückstand von dem Tuch entfernt und die Wage abermals eingestellt, was rasch zu geschehen hat behufs Vermeidung von Verlusten durch Verdunstung. Von dem Rückstand werden etwas weniger als 100 Grm. in einen Halbliterkolben, welcher auf einer 0,1 Grm. auf 200 Grm. noch anzeigenden Wage austarirt wurde und nicht trocken zu sein braucht, eingebracht und gewogen. Man setzt hierauf 15 bis 20 Kubikcentim. Bleiessig und Wasser bis zur Marke zu, und erhitzt auf einem Wasserbad $^1/_2$ Stunde lang, wobei man öfter umrührt. Dann lässt man erkalten und ergänzt mit

Wasser bis zur Marke. Die Lösung wird filtrirt und in einer 400-Millim.-Röhre polarisirt. Für den voluminösen Niederschlag bringt man als Correction etwa 1 Proc. des gefundenen Zuckergehaltes in Rechnung.

Beispiel:

a) Tara der Schale und Tuch		210 Grm.
Rübenbrei		400 „
	Zusammen	610 Grm.
Schale, Tuch und Rückstand		366 „
Schale und feuchtes Tuch		224 „
	Rückstand	142 Grm.

oder 35,5 Proc. des in Arbeit genommenen Rübenbreies. Die Analyse des gewonnenen Saftes ergab: 13,9° Blg., 11,15 Proc. Zucker, 80,2 Reinheitsquotient.

b) Halbliter-Kolben		92,2 Grm.
„ „ und Rückstand		186,5 „
	Rückstand	94,3 Grm.

Nach dem Erhitzen u. s. f. enthielt die Lösung 1,76 Zucker auf 100 Kubikcentim. Saft oder für 500 Kubikcentim. Saft . . . . . 8,8 Grm. Zucker
1 Proc. ab für das Mark . . . . 0,09 „ „
Verbleibt 8,71 Grm. Zucker

Demnach 8,71 Grm. Zucker in 94,3 Grm. Rückstand oder 9,23 Proc. 100 Grm. Rübenbrei enthielten daher $35,5 \times 9,23 = 3,28$ Grm. Zucker im Rückstand und $64,5 \times 11,15 = 7,19$ Grm. im Saft, zusammen 10,47 Proc. Der Saftcoefficient ist daher $10,47 : 11,15 = 0,939$ oder 93,9 Proc.

K. *Stammer*[1]) macht weitere Angaben über die *Alkoholbreipolarisation* (J. 1883. 801). Zur Untersuchung der *ausgelaugten Schnitzel* mischt er jetzt eine beliebig grosse Probe des geschliffenen Breies mit wenig Bleiessig und bringt den Brei auf ein Filter. Es läuft rasch eine genügende Menge geklärten oder sehr leicht klar zu erhaltenden und leicht zu polarisirenden Saftes ab. Die unter Anwendung des 400-Millimeterrohres abgelesenen Grade ergeben nach der Multiplication mit 0,13 den Zuckergehalt des Schnitzelsaftes in Procenten. Bei dieser Vermischung mit Bleiessig nimmt der Brei eine veränderte Beschaffenheit an, er wird anscheinend trockener, körniger, etwa in ähnlicher Weise wie Rübenbrei, den man mit Kalkhydrat oder Kalk vermischt. In diesem Zustande entlässt er aber seinen Saft mit grosser Leichtigkeit und so hell, dass meist direkt polarisirt werden kann. Andernfalls genügen einige Tropfen Essigsäure u. s. w. Man kann auch den mit Bleiessig vermischten Brei unter Anwendung hohen Druckes auspressen; wer eben Zweifel an der Brauchbarkeit des abfliessenden Saftes hat, mag die Auspressung anwenden; sie liefert natürlich, und zwar schnell und leicht viel mehr Saft und also ein, wenn man will, zuverlässigeres Durchschnittsmuster. *Stammer* hat aber bei mehrfachen Vergleichen nicht finden können, dass die Polarisation des ausgepressten Saftes eine um so viel höhere gewesen wäre, dass man nicht jene als für die Praxis vollkommen genügend genau bezeichnen könnte. Die Menge des nothwendigen Bleiessigs ist eine so geringe, dass sie bei der Aus-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 70 und 72.

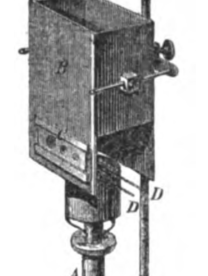
rechnung vernachlässigt werden kann, doch hindert auch nichts, $^1/_{10}$ des Grammgewichtes Brei in Kubikcentimeter Bleiessiglösung zu nehmen und die abgelesene Gradzahl vor der Multiplication durch 0,13, um $^1/_{10}$ zu erhöhen. Die Procentzahl bezieht sich natürlich auf den Saft der Schnitzel; sie ist frei von dem Fehler, den bei der Alkohol- oder Wasserbreipolarisation das vielleicht wechselnde, jedenfalls in verschiedenen Fällen etwas verschieden hohe Volumen des Wassergehaltes der ausgelaugten Schnitzel ausüben würde. Man kann in der Praxis entweder mit 0,90 multipliciren, oder auch diesen Unterschied ganz vernachlässigen. Die Verlustberechnung auf Rüben verlangt Berücksichtigung des Verhältnisses von ausgelaugten Schnitzeln zu Rüben und des Saft- oder Wassergehaltes der Schnitzel. Beides ist in jeder Fabrik leicht festzustellen und daraus ein Factor, meist wohl ungefähr 0,75 zu finden, mit welchem man den Gehalt des Schnitzelsaftes multipliciren muss, um den Verlust auf Rüben zu finden. Zur Beurtheilung der Arbeit und zu den gewöhnlichen Vergleichen ist eine solche Berechnung überflüssig. Die Schnitzelmühle von Suckow (S. 844) ist sehr zu empfehlen.

Bei den Beobachtungen mit dem Polarisationsinstrumente wird nach Schmidt u. Hänsch[1]) zuweilen die Wahrnehmung gemacht, dass eine im Polarimeter liegende gefüllte Röhre bei Umdrehung um ihre Achse verschieden polarisirt, sogar wenn die Röhre nur mit destillirtem Wasser gefüllt ist. Die Ursachen dieser störenden Erscheinung werden bedingt durch mangelnde Gleichartigkeit der Lösung, Unreinheit der Röhren, unvollkommene Planparallelität der Gläser, nicht parallele Begrenzung der Beobachtungsröhren bezieh. eigene Polarisation der Deckgläser. Die mangelnde Gleichartigkeit der Lösung verschiebt die optische Achse vollständig, d. h. das Fernrohr vereinigt dann nicht mehr die reinen Achsenstrahlen, sondern auch solche aus irgend einer seitlichen Richtung einfallende; hierdurch wird der optische Schwerpunkt des Gesichtsfeldes aus dessen Mitte verschoben und die beiden Hälften desselben, deren Lichtstärken bei der Beobachtung zu vergleichen sind, werden ungleich erleuchtet. Demzufolge können gegen die Beobachtung bei normaler Achsenwirkung Fehler von 0,8 bis 0,9° kaum vorkommen. Erfahrungsgemäss tritt die Gleichartigkeit einer Lösung in so langen und engen völlig gefüllten Gefässen, wie die Beobachtungsröhren sind, nur sehr langsam ein, weshalb unter allen Umständen gleich eine neue Lösung zu machen ist. Nach Füllung einer unreinen Röhre mit destillirtem Wasser gehen die vorhandenen Zuckerreste allmählich in Lösung, mit allen möglichen Uebergängen von grösserer Concentration bis zu reinem Wasser; es tritt also der gleiche Mangel an Gleichartigkeit, verursacht durch eine mit Polarisationsfähigkeit begabte Verunreinigung, ein. Ob eine Zuckerlösung gleichartig ist, oder ob die Beobachtungsröhre verunreinigt war, ist durch einmalige scharfe Einstellung des Fernrohres zu erfahren; bleibt die Einstellung nach dem

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1884 S. 348.

Umdrehen der Röhre nicht dauernd scharf, so beruht das eben auf einer allmählich sich vollziehenden Ausgleichung verschiedener Lösungsgemische in der Röhre. Die mangelnde Planparallelität der Deckgläser bewirkt ebenfalls eine seitliche Verschiebung des Lichtes und deshalb eine Abweichung von dem normalen Nullpunkte. Wird eine Röhre mit solchen fehlerhaften Deckgläsern im Apparate gedreht, so reisst sie gewissermaassen den optischen Schwerpunkt des Gesichtsfeldes mit sich herum. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn das Beobachtungsrohr an den Enden nicht rechtwinkelig gegen die Achse abgeschnitten ist. Fehlerhafte Deckgläser erkennt man daran, dass dieselben, wenn schnell zwischen Daumen und Zeigefinger gedreht, die durch diese Gläser fixirten Gegenstände in tanzender Bewegung erscheinen lassen. Hat man auf diese Weise seine Deckgläser geprüft, so kann man mit Hülfe von zwei tadellosen Deckgläsern in gleicher Weise die (natürlich vorher gefüllten) Beobachtungsröhren nachprüfen. Man drücke das betreffende Deckglas mit aufgelegtem weichem Gummiringe durch die aufgeschraubte Kapsel gelinde als ein Beobachtungsrohr an und lege das letztere so in den auf den Nullpunkt gestellten Polarisationsapparat, dass das Deckglas möglichst nahe an die Doppelplatte oder das Schatten-Nicol kommt. Bemerkt man nun eine Veränderung der Farbe oder des Halbschattens, so hat man es mit einem selbstpolarisirenden Deckglase zu thun, welches ohne weiteres zu verwerfen ist. Um die Störungen kennen zu lernen, welche aus polarisirenden Deckgläsern entspringen, braucht man nur ein sonst gutes Deckglas durch scharfes Aufschrauben der Kapsel zu pressen. Sogleich macht sich im Apparate eine Veränderung der Farbe oder des Halbschattens bemerkbar. Die Erscheinung ist beim Schattenapparate um so viel merkbarer, als derselbe den Farbenapparat von Soleil-Ventzke an Empfindlichkeit übertrifft.

Fig. 253.

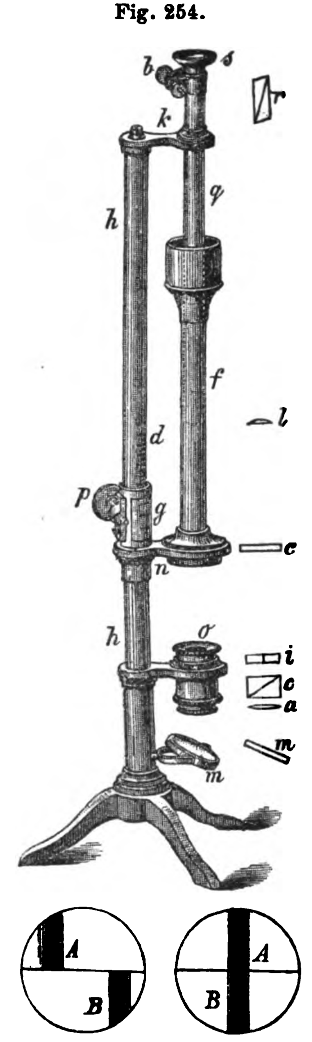


H. Landolt[1]) beschreibt eine Natriumlampe für Polarisationsapparate. Der Müncke'sche Brenner *A* (Fig. 253) mit kegelförmigem Drahtnetz und so starker Luftzuführung, dass der innere dunkle Kegel der Flamme verschwindet, ist auf ein eisernes Stativ gestellt, dessen Stange den viereckig gestalteten, aus Eisenblech hergestellten Schornstein *B* trägt. Die vordere Seite des letzteren besitzt eine runde Oeffnung, vor welcher sich der mit drei Löchern von 20, 15 und 10 Millim. Durchmesser versehene Messingschieber *C* leicht bewegen lässt. Auf den mit vier Kerben versehenen Rand des cylindrischen Kamines der Gaslampe *A* sind zwei starke Platindrähte *D D* gelegt,

1) Zeitschrift f. Instrumentenkunde 1884; Sonderabdr.

deren jeder in der Mitte einen Cylinder trägt, den man durch Aufrollen eines Stückes Platindrahtnetz von 35 Millim. Länge und Breite hergestellt hat. Die Maschen werden mit Kochsalz getränkt; am einfachsten durch Einlegen in ein rinnenförmig gebogenes Stück Platinblech, auf welchem man das Salz vorher geschmolzen hatte. Indem der Kamin des Müncke'schen Brenners tief geschoben wird, so dass die Kochsalzcylinder sich nahe über dem Drahtnetzkegel des letzteren befinden, tritt auf der Vorder- und Rückseite der Flamme intensive Färbung auf. Etwaige Verschiedenheiten in der Helligkeit gleichen sich hierdurch aus, und das durch die so klein wie möglich gewählte Oeffnung des Schiebers *C* austretende Lichtbündel gibt im Polarisationsapparat ein gleichartig erleuchtetes Feld. In Folge der hohen Temperatur enthält das Licht etwas blaue Strahlen, von denen es mittels Kaliumchromat befreit werden kann.

Fig. 254.



H. Trannin[1]) empfiehlt die einzelnen Theile des Saccharimeters senkrecht anzuordnen. Der Spiegel *m* (Fig. 254) sendet die Lichtstrahlen, welche derselbe durch eine Gasflamme, durch das Tageslicht oder durch andere Lichtquellen empfängt, durch die Sammellinse *a* in der Richtung der Achse des Instrumentes nach oben. Der aus einem Doppelspathprisma hergestellte Polarisator *e* befindet sich innerhalb einer verschliessbaren Hülse *o* unter dem aus zwei gleich dicken halbkreisförmigen Quarzplatten zusammengesetzten Polariskop *i*. Das für die Aufnahme der Zuckerlösung bestimmte, unten mittels der Glasplatte *c* verschlossene Rohr *f* ist am Arme *n* befestigt und kann mittels Stellschraube *p* auf und nieder geschoben werden, wobei die Stellung des Ausschnittes *g* das Ablesen der auf der Säule *h* angebrachten 0,01 Zuckergrade angebenden Skala *d* gestattet. Die durch Arm *k* getragene Röhre *q* ist unten mit der Planconvexlinse *l* geschlossen, welche in die Zuckerlösung eintaucht. Ein als Analysator dienender Nicol *r* ist oben in der Röhre *q* durch

1) Bullet. de la Soc. industr. de Nord de la France 1884 S. 107.

Stellschraube *b* drehbar befestigt; ferner befindet sich auf der Röhre *q* eine Erweiterung *s* für das Auge. Vor dem Gebrauche des Saccharimeters überzeugt man sich, nachdem der Spiegel derart gestellt ist, dass die Strahlen einer etwa 40 Centim. entfernten Gasflamme in die Achse des Instrumentes geleitet werden, von dem guten Zustande des Apparates, indem man das für die Zuckerlösung bestimmte Rohr mit einem 0,301 Meter dicken, in einer Fassung befindlichen Quarzblättchen vertauscht. Ist der Apparat richtig, so müssen die beiden schwarzen Streifen des Bildes *AB* genau in gleicher Linie liegen; ist dies nicht der Fall, so wird durch Drehung der Stellschraube *b* das Zusammenfallen der beiden Streifen herbeigeführt. Jetzt giesst man in die bewegliche Röhre *f* 20 bis 25 Kubikcentim. der vorher mit Bleiacetat entfärbten Zuckerlösung und stellt durch Schraube *p* die Röhre *f* so, dass die beiden Streifen des Bildes genau zusammenfallen. Dann liest man den Theilstrich der Skala *d* bei *g* ab und erfährt so unmittelbar den Zuckergehalt der Lösung.

Um den Gebrauch des Halbschatten-Saccharimeters zu erleichtern, wird nach E. Allary[1]) der Polarisationsapparat, statt durch eine Lampe beleuchtet zu werden, mit einem innen geschwärzten Pappcylinder umgeben, dessen runde Oeffnung mit einem durchscheinenden gelben Papiere oder mit gelbem Glase bedeckt wird. Der Beobachter umhüllt den Apparat mit einem schwarzen Tuche, welches auch seinen Kopf bedecken muss, und richtet zur Einstellung das Polarisationsrohr gegen eine helle Wand. Das Ablesen der Grade geschieht wieder am Tageslichte.

Die specifische Drehung des Rohrzuckers wurde von B. Tollens[2]) untersucht. Die beim Laurent'schen Apparate beobachteten Schwankungen beruhen besonders auf kleinen Verschiedenheiten in der Stellung und der Natur der Natriumflamme, welche bald die rechte, bald die linke Hälfte des Beobachtungsfeldes mehr beleuchtet, also etwas heller erscheinen lässt. Dieser störende Umstand ist nun bei dem nach Landolt's Angaben von Schmidt u. Haensch construirten Apparat (vgl. J. 1883. 467) auf vortreffliche Weise dadurch vermieden worden, dass man an dem Apparat mit Hülfe des das leere und das gefüllte Rohr tragenden Schlittens augenblicklich eine Auswechselung der Röhren vornehmen kann, während welcher Zeit die Flamme keine nennenswerthe Aenderung zeigt. Ferner ist der Lippich'sche Polarisator[3]) statt des Laurent'schen daran befindlich. Mit diesem bis 500 Millim. lange Röhren tragenden Apparate konnte man hoffen, die Genauigkeit der Beobachtungen so zu steigern, dass auch für die specifischen Drehungen sehr verdünnter Lösungen erhaltene Zahlen eine gewisse Verlässlichkeit besitzen. — Beim Arbeiten mit diesem Apparate befriedigten zuerst die erhaltenen Gesichtsfelder nicht, denn auch bei

1) Bullet. de la Soc. de chim. 40 S. 365.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1751.
3) Lotos 1882 S. 45.

guter Beleuchtung durch den Müncke'schen Brenner zeigte sich ein Farbenunterschied der beiden Hälften, welche in der Gleichheitsstellung blieb, so dass es nicht möglich war, zur Gewissheit über die wirklich erreichte Einstellung zu kommen. Dieser störende Umstand verminderte sich etwas, als Tollens kleine Verbesserungen, wie Schwärzung der freien Langseite des feststehenden halben Prismas, Veränderung einiger Blenden und der Beleuchtungslinse anbringen liess, sie blieb aber trotz stets vorgelegter Chromatplatte bestehen. Hierauf befestigte er den Laurent'schen Polarisator seines kleineren Apparates statt des Lippich'schen an dem neuen Apparate und erhielt ein, was die Farben betrifft, tadelloses, jedoch etwas kleines Bild, und als dem Apparat ein seiner Grösse entsprechender Laurent'scher Polarisator von Schmidt u. Haensch eingesetzt war, erwies er sich als ein wirklich vorzügliches Instrument. — Die von Tollens mitgetheilten Versuche ergaben, dass selbst diejenigen der verdünntesten Lösungen eine für die angegebenen Verhältnisse genügende Uebereinstimmung zeigen, ferner aber auch, dass die verdünnten Lösungen keine stärkere Drehung besitzen als die 10-procentigen, denn es sind 66,198 bis 66,499° für 1 bis 5procentige Lösungen gefunden gegen 66,454 bis 66,482° der 10procentigen Lösungen, somit ist eher eine kleine Verminderung der Drehung festgestellt als eine Vermehrung. Hieraus glaubt Tollens den bestimmten Schluss ziehen zu dürfen, dass die specifische Drehung von Rohrzuckerlösungen von grosser Verdünnung demselben Gesetze folgen wie solche von grösserer Concentration, und dass demzufolge nur ein Ausdruck für die specifische Drehung des Rohrzuckers in jeder Concentration existirt. In der That ergibt sich auch für diese verdünnten Lösungen eine so gute Uebereinstimmung mit der aus den Beobachtungen, welche er früher mit concentrirten Lösungen angestellt hat (J. 1878. 727), berechneten Formel:

$$(\alpha)D = 66.386 + 0.015035\ P - 0.0003986\ P_2,$$

wie nur erwartet werden kann, und zu dieser Formel passen ebenfalls wieder die jetzt von ihm mit concentrirten Lösungen erhalten Resultate, wie die folgende Tabelle zeigt:

Procentgehalt P	[α]D gefunden	[αD] berechnet	Differenz
1,1062	66,341°	66,402°	— 0,061°
1,6767	66,499	66,410	+ 0,089
1,9870	66,276	66,414	— 0,148
2,0435	66,429	66,415	+ 0,014
3,0421	66,198	66,428	— 0,229
4,9850	66,450	66,451	— 0,001
6,8427	66,482	66,470	+ 0,012
9,0014	66,458	66,489	— 0,031
9,8963	66,454	66,496	— 0,042
34,8717	66,397	66,426	— 0,029
67,4507	65,529	65,587	— 0,058

Folglich kann man einstweilen obige Formel für alle Concentrationen der Rohrzuckerlösungen annehmen; hiernach ist die specifische Drehung oder $[\alpha]D$, wenn P = 0 oder q = 100 ist, d. h. in unendlicher Verdünnung 66,386°, wenn P = 10, ist $[\alpha]D$ = 66,496°, wenn P = 18,8598, erreicht sie den höchsten Betrag, nämlich 66,528°, um bei P = 37,7196 auf 66,386° zurück und bei P = 100 auf 63,903° (nach Schmitz 64,156°) zu sinken. Will man das eigenthümliche Vermindern von $[\alpha]D$ unterhalb 10 bis 18 Proc. nicht zulassen, so mag man 66,5 als Ausdruck für $[\alpha]D$ unterhalb 18 Proc. annehmen. Die hiermit etwa zu begehenden Fehler liegen innerhalb der Versuchsfehler der meisten Apparate (vgl. S. 750).

F. Dupont[1]) betont die Nothwendigkeit, bei der Analyse zuckerhaltiger Flüssigkeiten die Temperatur zu berücksichtigen.

F. Sachs[2]) untersuchte den Einfluss des Bleiessigs auf die Zuckerbestimmungen. Zu dem Zwecke wurden zu 16,19 Grm. weissem raffinirten Zucker von 99,8 Polarisation nacheinander Kaliumcitrat, Tannin, Natriumoxalat, Natriumcarbonat, Chlornatrium und Kaliumsulfat zugesetzt. Ferner wurde in jedem einzelnen Falle basisch essigsaures Blei zugesetzt und alsdann polarisirt.

	Polarisation
Weisser Zucker allein	99,8
Weisser Zucker und Kaliumcitrat und Bleiessig	98,9
Weisser Zucker und Tannin und Bleiessig	103,4
Weisser Zucker und Natriumoxalat und Bleiessig	100,2
Weisser Zucker und Natriumcarbonat und Bleiessig	99,0
Weisser Zucker und Chlornatrium und Bleiessig	99,0
Weisser Zucker und Kaliumsulfat und Bleiessig	99,0

Hierauf wurde der aus jeder Mischung erhaltene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, bis er keine Spuren von Zucker mehr zeigte, alsdann getrocknet und gewogen. Die für die verschiedenen Bleiniederschläge erhaltenen Gewichtszahlen sind:

Bleicitrat	4,85 Grm.
Bleitannat	10,80
Bleioxalat	4,9
Bleicarbonat	9,9
Chlorblei	7,55
Bleisulfat	4,50

Die specifischen Gewichte wurden mit Hülfe des Benzins und eines Picnometers bestimmt:

	Spec. Gewicht	Gewicht des Niederschlags	Volumen
Bleicitrat	4,31	4,85 Grm.	1,12 Kubikcentim.
Bleitannat	3,05	10,80 „	3,54 „
Bleioxalat	3,5	4,90 „	0,89 „
Bleicarbonat	6,27	9,90 „	1,58 „
Chlorblei	6,0	7,55 „	1,26 „
Bleisulfat	5,6	4,50 „	0,80 „

1) Bullet. de l'asoc. des chim. 1884 Nr. 4.

2) La sucrer. Belge 1884 S. 443; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 13 S. 137.

Um den Einfluss der Kalium- und Natriumsalze auf die Polarisation festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

	Polarisation
Kaliumacetat allein	0
Weisser Zucker allein (16,19 Grm.) . . .	99,8
Weisser Zucker und 51,66 Grm. einer Kaliumacetatlösung	98,8

Die 51,66 Grm. der Kaliumacetatlösung enthielten 1,728 Grm. dieses Salzes. Daraus ergibt sich, dass das Kaliumacetat in Gegenwart des Zuckers ein Drehungsvermögen nach links hat, welches sich auf 0,57° für 1 Grm. dieses Salzes beläuft. Da das Gewicht des erhaltenen Bleicitrates 4,85 Grm. und sein Volumen 1,12 Kubikcentim. betrugen, so hätte die Polarisation (99,8 $\times$ 100) : (100 — 1,12) = 100,9 geben müssen anstatt 98,9, wie beobachtet wurde. 4,85 Grm. Bleicitrat entsprechen 3,52 Grm. Kaliumacetat in der filtrirten Zuckerlösung, welche die Wirkung von 3,52 $\times$ 0,57 = 2 Proc. zerstörte. Da nun der Unterschied zwischen 100,9 und 98 = 2, so findet keine Absorption des Zuckers statt. Dasselbe ergibt sich für Bleisulfat, so dass die Bleiniederschläge keinen Zucker mitfällen. Man kann sich hierdurch von den Abweichungen Rechenschaft geben, welche man zwischen der Analyse des Zuckerrübensaftes und derjenigen der Melasse beobachtet. Im letzteren Falle sind die meisten der gefällten Salze nicht Kalisalze, sondern vielmehr organische Substanzen und theilweise Säuren, welche nicht Alkaliacetate, sondern Essigsäure frei machen. Nun ergibt sich aber aus Versuchen, dass die Essigsäure auf die Polarisation des Zuckers keinen Einfluss hat und sogar die Wirkung der Alkaliacetate zum Theil verhindern kann. Man muss daher bei der Analyse des Zuckerrübensaftes das ganze Volumen des gebildeten Niederschlages in Rechnung ziehen. Die Anwendung des Tannins zur Entfärbung der Säfte und Melassen in den Laboratorien ist äusserst bedenklich in dem Sinne, dass das Volumen des gebildeten Bleiniederschlages einen sehr merklichen Einfluss auf die Polarisation haben kann. — Degener[1]) berichtet über entsprechende Versuche.

E. Weikert[2]) macht fernere Mittheilungen über die Reinheit in Rübensäften (vgl. J. 1883. 803). Er findet, dass alkoholische Säfte zu Reinheitsbestimmungen wenig geeignet sind. Der Rübenbrei wurde daher in einen schmalen, gut genähten Sack von dichtem leinenen Presstuch eingefüllt und hierauf einem ganz langsam und nach und nach wachsenden Drucke unterworfen. Sein Luftreichthum verleiht dem Brei eine bedeutende Zähigkeit, so dass er bei rasch gesteigertem Drucke sich stets plötzlich mit grosser Gewalt durch die Sacköffnung oder das Tuch selbst einen Weg bahnt, weit umherspritzend; das ist allein die Ursache, warum frühere Versuche, auf diese Weise den Saft zu gewinnen, schei-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 637.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 1019.

terten und der Brei bis jetzt als unauspressbar galt. Bei langsam wachsendem Drucke dringen zunächst reichliche Schaummassen nebst etwas Saft hervor, weiterhin überwiegt letzterer, und sobald die grösste Menge desselben entfernt ist, lässt sich der Rest durch vollständiges Anziehen der Schraubenspindel mit Leichtigkeit gewinnen. Eine gewöhnliche Spindelpresse genügt allenfalls, aber die besten Dienste leistet die Gschwindt'sche hydraulische Presse; mit Hülfe derselben erhielt er bei einem Drucke von 300 Atmosphären 88 bis 90 Proc. Saft, auf Brei gerechnet, oder 91,6 bis 92,6 Proc. vom Saft der Rübe.

A. Saft aus gehacktem Brei ausgepresst			B. Saft aus geschliffenem Brei auf verschiedene Weise gewonnen *)			C. Saft von mit Wasser verdünntem geschliffenem Brei abgelaufen			D. Alk.-Brei-Polarisat.	Berechnetes Saftverhältniss	
Balling	Zucker	scheinb. Reinheit	Balling	Zucker	scheinb. Reinheit	Balling	Zucker	scheinb. Reinheit	Zucker in Rübe	$\frac{D \cdot 100}{A}$	$\frac{D \cdot 100}{B}$
15,1	12,1	80,7	16,7 [1]	12,85	76,8	8,8	6,62	75,2	12,6	104,1	98,0
15,1	12,2	80,8	17,1 [2]	13,30	78,4	9,8	7,56	77,2	11,6	95,1	87,2
14,3	11,5	80,4	16,5 [3]	13,13	79,6	8,9	6,73	75,6	11,7	101,7	89,3
15,3	12,5	81,7	16,5 [1]	13,15	79,6	11,9	9,12	76,6	11,8	94,4	89,2
14,8	12,1	81,8	16,8 [1]	12,88	76,6	9,1	6,98	76,3	11,7	96,7	90,7
14,7	12,1	82,3	16,3 [1]	13,13	80,0	11,6	8,88	76,6	12,0	99,2	91,6
15,2	12,3	80,9	16,5 [1]	12,95	78,5	10,0	7,77	77,7	12,1	98,4	93,1
14,9	11,9	79,8	16,4 [1]	13,23	80,6	8,4	6,38	75,9	11,8	99,1	89,4
14,5	12,0	82,1	16,9 [4]	13,10	77,5	—	—	—	12,3	102,5	93,9
15,2	12,2	80,3	18,1 [4]	13,98	77,2	10,7	8,14	76,1	11,9	97,5	85,0
14,5	11,7	80,7	18,4 [4]	14,00	76,1	—	—	—	11,1	94,9	79,3

*) [1]) bedeutet mit der Hand abgepresst, [2]) mit der Spindelpresse unvollständig abgepresst, [3]) vom Brei von selbst abgelaufen, [4]) mit der Spindelpresse gut abgepresst.

Ein Vergleich der Spalten *B* und *C* lässt die durchweg geringere Reinheit des verdünnten Saftes gegenüber derjenigen des unverdünnten sofort erkennen und daher ein Versetzen des geschliffenen Breies mit Wasser als nicht rathsam erscheinen. Ferner übertrifft der Saft vom geschliffenen Brei denjenigen vom gehackten in der Concentration und dem Zuckergehalte und besitzt eine bedeutend geringere Reinheit als dieser. Sollte dieses letztere Verhältniss ein allgemeines sein, so müsste sich dementsprechend die Vorstellung von der relativen Reinheitshöhe einigermaassen ändern, denn während z. B. eine Reinheit von 76,1 als sehr niedrig gilt, entspricht sie hier einer solchen von 80,7, welche man vielleicht als „noch angehend“ bezeichnen würde. Bemerkenswerth ist auch ein Vergleich der Saftgehalte, berechnet aus den Polarisationen beider Säfte, denn man kann daraus erkennen, welchen Fehler man be-

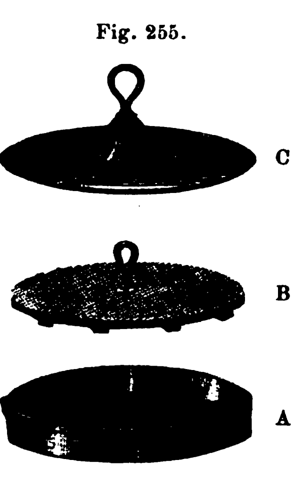
geht durch die Ermittelung des Zuckergehaltes der Rübe aus dem des Saftes mit Hülfe des sogenannten Saftquotienten und dass man vielmehr Verlustberechnungen ganz allein auf die direkte Zuckerbestimmung in der Rübe begründen muss. — Um noch das Verhältniss zwischen der wirklichen und scheinbaren Reinheit des Saftes aus geschliffenem Brei gegenüber den entsprechenden Werthen des nach der alten Methode gewonnenen Saftes kennen zu lernen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Saft aus Reibe-Brei abgepresst					Alkohol-Brei	Saft aus geschliffenem Brei bei 300 Atmosphären abgepresst				
Balling	Trockensubstanz	Zucker	scheinb. Reinheit	wirkliche Reinheit	Polaris. Zucker in Rübe	Balling	Trockensubstanz	Zucker	scheinb. Reinheit	wirkliche Reinheit
10,7	9,71	7,80	72,9	80,3	7,6	10,4	9,96	7,66	73,4	78,9
12,7	11,77	9,64	76,3	81,9	8,3	13,3	12,22	9,71	72,3	79,5
12,3	11,88	9,92	81,9	82,7	9,2	12,8	12,28	9,90	77,3	80,6

Die wirkliche Reinheit ist also höher als die scheinbare, während die Unterschiede zwischen beiden verschiedenen Säften ganz unregelmässig wechseln. Zur Umgehung der Unbequemlichkeit, grosse Mengen Brei auspressen zu müssen, kann man sich zur Spindelung des Saftes der Mohr'schen Wage bedienen, denn dazu genügen 25 bis 30 Kubikcentim. Saft; dieselben 25 Kubikcentim. liessen sich dann zur Alkohol-Saftpolarisation nach Sickel und Stammer verwenden, oder auch zur gewöhnlichen Wasserpolarisation, indem man sie mit Bleiessig und Wasser auf 50 Kubikcentim. verdünnte, was dann eine Verdoppelung der Polarimetergrade erfordern würde. Die Menge des frei ablaufenden Saftes hängt natürlich von der Dicke und Grösse des Presstuches ab und man erhält bei einiger Vorsicht leicht 50 bis 60 Proc. Saft auf Rübe gerechnet. — Die Arbeit mit der Mohr'schen Wage ist zwar sehr angenehm, aber sie bringt einige Ungenauigkeiten mit sich, weil man nicht genau bis auf die vierte Decimale wägen kann, indem die Reibung zwischen Glaskörper und Flüssigkeit die Wage für so geringe Gewichtsunterschiede unempfindlich macht. Dasselbe findet bei einer guten analytischen Wage statt. Die Tabelle, nach welcher die specifischen Gewichte in Grade Balling umgewandelt werden, geht nun blos bis zur dritten Decimale und es fällt dann unter Umständen auf drei Ballinggrade dasselbe specifische Gewicht, man hat also unter diesen dreien die Auswahl. Das specifische Gewicht des Saftes sei z. B. 1,067 gewesen, dann hat er: 16,2, 16,3 oder 16,4 Balling. Enthielt nun der Saft 14 Proc. Zucker, so ist die scheinbare Reinheit bei 16,2° Balling 86,4 und bei 16,4° 85,3; der Unterschied beträgt also 1,1 Proc. Man wird dagegen vielleicht einwenden, dass es bei diesen Wägungen nicht so sehr genau ankommt und dass man bei gleicher Arbeitsweise immer noch vergleich-

bare Zahlen erhält. Da aber zwischen wirklicher und scheinbarer Reinheit keine Beziehung stattfindet, man also aus der einen nicht auf die andere schliessen kann, ist auf die scheinbare Reinheit kein Werth zu legen, gleichgiltig, ob sie mit Hilfe der Mohr'schen Wage oder der Spindel ermittelt wurde. Darum ist es wünschenswerth, von Zeit zu Zeit wenigstens Bestimmungen der wirklichen Trockensubstanz auszuführen und die der scheinbaren Reinheit vollkommen wegzulassen, denn jene allein kann über den wahren Werth der Rübe entscheiden. Da der geschliffene Brei einen Saft liefert, welcher sich dem idealen Rübensafte in seiner Zusammensetzung am meisten nähern muss, ist die Ausführung dieser Bestimmung besonders werthvoll, was von den auf andere Weise erhaltenen Säften nicht gelten kann. Um nun diese allerdings etwas langweilige Arbeit abzukürzen, hat Stammer Nickelschalen construirt, wie beifolgende Abbildung (Fig. 255) zeigt, aus drei Theilen: der Schale *A*, dem Siebeinsatz *B* und dem Deckel *C* bestehend. Der Siebeinsatz besteht aus mehreren übereinander befestigten runden Scheiben von Nickel-Drahtsieb. Die Schale hat einen Durchmesser von 6,5 Millim. Mit diesen Schalen lässt sich eine Trocknung in 4 bis 5 Stunden vollenden. Vor dem Sande haben diese Einsätze noch den Vorzug, dass die Arbeit mit ihnen reinlicher ist und der Verlust, welcher leicht beim Aufbringen des Saftes auf den Sand durch Stäuben eintreten kann, vermieden wird. Man wägt Schale nebst Deckel und Siebeinsatz, befeuchtet dann den letzteren vollkommen mit Wasser, spritzt gut ab, wiegt wieder und bringt dann etwa 3 bis 4 Kubikcentim. des vorher filtrirten Saftes tropfenweise der guten Vertheilung wegen mit Hülfe einer Pipette auf das Sieb und bestimmt das Gewicht. Hierauf wird etwa $1^1/_2$ Stunde bei 100°, dann bei 105 bis 110 getrocknet. Zwar hat man auf diese Weise eine Wägung mehr auszuführen, aber das lässt sich nicht umgehen, weil sich sonst an den Kreuzungsstellen der Drähte schwertrocknende Tropfen bilden, während im anderen Falle, wenn das Sieb angefeuchtet ist, der Saft die Maschen in Form feiner Häutchen überzieht, welche ihr Wasser leicht abgeben.

Fig. 255.



Entgegen der vielfach ausgesprochenen Behauptung, warm in Säcke verpackter Zucker verliere beim Transporte an Gewicht, zeigt Bodenbender[1]), dass bei 40° verpackter Zucker anfangs etwa 0,1 Proc. an Gewicht verliert, dann aber etwa 0,2 Proc. wieder zunimmt. Bei 30° verpackter Zucker zeigt selbst diese vorüber-

1) Deutsche Zuckerindustrie 1883 S. 1259.

gehende Gewichtsabnahme durch Verdunstung nicht. Beim Aufbewahren in warmen Räumen muss der Zucker an Gewicht verlieren; bringt man ihn aber dann in Räume mit minderer Temperatur, so nimmt er Wasser auf und vermehrt dadurch sein Gewicht. Soviel ist zweifellos, dass beim Transporte auf weite Entfernungen Zucker, der nicht unter abnormen Verhältnissen (heiss) verpackt wurde und bei nicht gerade sehr bewegter Luft von hoher Temperatur eine Gewichtsabnahme durch Wasserverdunstung nicht wohl erleidet. Für kurze Strecken kann allerdings eine Differenz durch Gewichtsabnahme nachweisbar sein, welche aber später verschwindet.

E. O. v. Lippmann[1]) hat in der Rübenmelasse, Leucin und Tyrosin sowie Glutaminsäure nachgewiesen, — C. Scheibler[2]) aus der nach dem Strontiumverfahren entzuckerten Melasse grössere Mengen Glutaminsäure hergestellt.

H. Bodenbender[3]) macht auf die Wichtigkeit der genauen Ermittlung des Invertzuckers im Rohzucker aufmerksam. Er fand, dass viele Rüben einen Stoff enthalten, welcher die Eigenschaft besitzt, Kupferoxyd aus alkalischer Lösung als gelbes Kupferoxydulhydrat, welches nach längerem Kochen mit dem Reagenz zu rothem Kupferoxydul wird, auszuscheiden. Derselbe wird weder durch Alkalien, noch auch durch alkalische Erden hinsichtlich seiner Eigenschaft, Kupferoxyd zu reduciren, verändert, aus welchem Grunde er sich in allen Produkten der Rübenzuckerfabrikation finden muss, wenn die Rüben ihn enthielten, während Invertzucker durch das Kochen der Säfte mit Kalk zerstört wird, somit nicht mehr in Rohzuckern, welche alkalisch gewonnen wurden, vorkommen kann. Der fragliche Stoff findet sich mehr in Melassen als in I. und II. Produkten, er wird deshalb auch in Zuckern, die aus Melasse gewonnen sind, in grösserer Menge als in andern nachzuweisen sein. Er ist aber in seinem Werthe als „Nichtzucker" nur den organischen Stoffen des Rohzuckers gleich zu stellen, da ihm andere nachtheilige Eigenschaften als diesen nicht innewohnen. Dass das Vorkommen von Invertzucker in den Rübenzuckern an und für sich keinen Grund für dessen geringeren Werth liefern, beweist das Vorkommen derselben Zuckerart in den indischen Zuckern, welche man deshalb durchaus nicht als geringwerthiger erklärt; und dabei sind die im Rohrzucker enthaltenen Mengen von Invertzucker viel bedeutender als die des Rübenzuckers. Es scheint, dass der Nachweis von Invertzucker in Rübenzuckern nur den Zweck haben soll, zu erkennen, ob ein solcher sauer (versäuert) ist, d. h. ob zu befürchten ist, dass er bei längerem Lagern mehr und mehr von dem werthvollsten Bestandtheil, dem Rohrzucker, durch Inversion desselben verlieren kann. Die Lösungen solcher Zucker müssen eine saure Reaction zeigen, ferner werden sie beim

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 2238 und 2835; Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 192 und 1435.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1725.
3) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 191, 1253 und 1302.

Kochen mit Natronlauge je nach ihrem Gehalte an Invertzucker eine mehr oder weniger braune Farbe annehmen. — Nach den angestellten Versuchen empfiehlt es sich bei der Untersuchung eines Zuckers folgendermaassen zu verfahren: 10 Grm. des Zuckers werden in 100 Kubikcentim. Wasser gelöst, hiervon 50 Kubikcentim. unter Zusatz von 2 Kubikcentim. reiner Natronlauge von 1,15 spec. Gew. zum Kochen erhitzt und so lange in lebhaftem Wallen erhalten, bis keine Farbänderung mehr wahrnehmbar ist; 3 bis 5 Minuten genügen dazu völlig. Natürlich muss ein Anbrennen am Rande, also eine Caramelisation sorgfältig vermieden werden. Am besten digerirt man das Gemenge in einem kleinen Erlenmeyer'schem Kolben und vergleicht nach der Wiederherstellung des vorherigen Volumens die nunmehrige Färbung der Lösung mit der jener 50 Kubikcentim., welche von der ursprünglichen Lösung zurückgestellt sind, indem man beide in gleichweite Glascylinder von etwa 4 Centim. Durchmesser füllt und bei durchfallendem Lichte beobachtet. Während ein Zucker, welcher keinen Invertzucker enthält, noch genau dieselbe Farbe zeigt wie vor der Behandlung mit Natronlauge, bewirkt schon ein Gehalt von 0,05 Proc. Invertzucker eine sehr deutliche Dunkelfärbung, welche sich bei 0,50 Invertzucker zu einer tiefen Bräunung steigert. Die Differenz zwischen diesen zwei Tönen ist so bedeutend, dass dadurch ermöglicht wird, Zwischenfarben entsprechend Sprüngen von 0,05 Proc. Invertzuckergehalt mit Deutlichkeit von einander zu unterscheiden und so durch Vergleich mit vorräthig gehaltenen Lösungen von bekanntem Invertzuckergehalte, denen eine gleiche Behandlung widerfuhr, eine annähernde Bestimmung des Invertzuckers auszuführen, welche den Anforderungen der Praxis vollauf genügen dürfte. Nach den gemachten Erfahrungen ist aber das Innehalten der angeführten Verhältnisse unumgänglich, weil die Anwendung von mehr Natronlauge als 4 Volum-Proc. oder einer solchen von grösserer Concentration nicht nur die Schärfe der Nüancirung verwischt, sondern die Bräunung auch solcher Zuckerlösungen verursacht, welche keinen Invertzucker enthalten.

A. Herzfeld[1]) hat in entsprechender Weise sechs Zuckerproben untersucht. Die Invertzuckerbestimmung wurde ausgeführt mit 2,6 Grm. Substanz zu 10 Kubikcentim. gelöst (26,048 : 100 nach dem Zusatz einiger Tropfen Bleiessig). Die Lösung wurde im ersten Fall mit 25 Kubikcentim. Wasser versetzt und aufgekocht, und 50 Kubikcentim. Fehling'sche Lösung, welche gleichfalls heiss war, zugegeben, darauf, um in beiden Fällen gleiche Alkalität zu haben, was auf das Resultat von grossem Einfluss ist, 10 Kubikcentim. Natronlauge von 1,35 spec. Gewicht zugegeben und 2 Minuten im Erlenmeyerschen Kolben im Sieden gehalten, darauf filtrirt und das abgeschiedene Kupferoxydul nach Reduction zu metallischem Kupfer gewogen. Im zweiten Fall

1) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 1304; Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 1340.

wurde ebensoviel der Lösung der Substanz mit 25 Kubikcentim. Wasser und 10 Kubikcentim. Natronlauge vom spec. Gew. 1,35 5 Minuten kräftig gekocht. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Fehling'scher Lösung genau wie im ersten Falle behandelt und das jetzt erhaltene Kupfer von der erst gefundenen Menge abgezogen. Dabei ergab sich:

Nr.	a) direkt Kupfer	b) nach dem Erhitzen mit Natronlauge Kupfer	c) Differenz (a — b) Kupfer
1	0,1118	0,0910	0,0208
2	0,1160	0,0840	0,0320
3	0,1153	0,0930	0,0223
4	0,0850	0,0665	0,0185
5	0,1015	0,0705	0,0310
6	0,1180	0,0970	0,0210

Es entsteht nun der Zweifel, ob das geringe Reductionsvermögen, welches nach Abzug desjenigen der mit Kalilauge unzerstörten Substanz übrig bleibt, überhaupt seine Ursache im Vorhandensein von Invertzucker hat und nicht in anderen Umständen, vielleicht in einer wenigstens theilweise eingetretenen Zerstörung der letztgenannten Substanz bei der Behandlung mit dem Alkali. Zur Nachweisung dieses neuen Stoffes empfiehlt Herzfeld ferner folgendes Verfahren: Man untersucht zunächst in der bisher üblichen Weise eine Probe des Zuckers mit Fehling'scher Lösung. Entsteht damit ein Niederschlag, scheint also Invertzucker zugegen zu sein, so versetzt man etwa 20 Grm. des Zuckers in einer Kochflasche mit 100 Kubikcentim. 99-proc. Alkohol und erhitzt 5 bis 10 Minuten auf dem Wasserbade, so dass die Flüssigkeit mässig kocht, ohne dass allzuviel Alkoholdampf entweicht. Darauf lässt man erkalten und setzt 75 Kubikcentim. wasserfreien Aether (durch Schütteln mit trockenem Chlorcalcium oder entwässertem Kupfervitriol erhalten) hinzu, rührt um und lässt die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde bei niedriger Temperatur an einem kühlen Ort, aber nicht unter 0° stehen. Darauf filtrirt man durch ein gutes Filter und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, bis der Alkohol völlig verjagt ist. Man erreicht dies in vielleicht 10 bis 15 Minuten und thut gut, zuletzt einige Kubikcentim. Wasser zuzugeben. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und mit Fehling'scher Lösung aufgekocht. Nur wenn wirklich Invertzucker zugegen war, entsteht sofort eine Reduction. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass von den bis jetzt untersuchten scheinbar invertzuckerhaltigen Zuckern, der grösste Theil nach dieser Methode sich frei davon gezeigt hat. — Hat man auf diese Weise Invertzucker gefunden, so muss, falls die Reaction erheblich genug ist, zur quantitativen Bestimmung geschritten werden; im Fall Bodenbender's Substanz gleichzeitig zugegen ist, wofür man alsdann noch keinen direkten Beweis hat, muss dieselbe nach seinen Angaben direkt und nach dem Kochen mit Alkalilauge vorgenommen werden. Man thut gut, zunächst die letzte Bestimmung vorzunehmen, ohne eine quali-

tative Prüfung vorangehen zu lassen, da in diesem Falle damit keine Zeitersparniss verbunden wäre. Man wird stets eine, wenngleich schwache Reduction im zweiten Falle erhalten, und thut gut, das erhaltene Kupferoxydul zu reduciren und zu wiegen. In der That gibt das neue Verfahren Bodenbender's ein vorzügliches Mittel, den Fehler der bisherigen Invertzuckerbestimmung, welche durch zu langes Kochen, wechselnde Alkalität, Einwirkung der Lösung auf den Rohrzucker u. a. hervorgerufen wurden, vollständig zu besitzen, wenn man nur in beiden Fällen genau gleichmässig verfährt. Man sollte die quantitative Invertzuckerbestimmung stets nach Bodenbender's neuer Angabe ausführen, wenn man genaue Resultate erhalten will. — Es ist nothwendig bei Bestimmung des Invertzuckers neben Bodenbender's Substanz eine Correction anzubringen und zwar müssen nach den bisherigen Versuchen, wenn man genau unter denselben Verhältnissen arbeitet, als hier geschehen ist, beim Befunde von 1 Decigrm. Kupfer 0,2, falls nur 5 Centigrm. Kupfer gewogen waren, 0,1 von den erhaltenen Procenten Invertzucker noch abgezogen werden, um den wahren Gehalt daran zu erhalten. Doch bedürfen diese Correctionszahlen noch einer Bestätigung durch weitere Analysen, da die Zahl derselben bis jetzt noch nicht gross genug war, um sie sicher festzustellen.

O. Gubbe[1]) untersuchte das optische Drehungsvermögen des Invertzuckers. Hierzu wurde eine Anzahl 100-Kubikcentim.-Kölbchen mit je 9,5 Grm. Rohrzucker, entsprechend 10 Grm. Invertzucker beschickt, dazu wurden 3 Kubikcentim. Wasser und 2 Kubikcentim. 5procentiger Oxalsäure gegeben, sodass die invertirte Lösung etwa 69 Proc. Invertzucker und auf 100 Th. desselben 1 Th. wasserfreier Oxalsäure enthalten musste. Die Kölbchen wurden nach der Auflösung des Zuckers in ein geräumiges Wasserbad gebracht, welches auf 60° gehalten wurde, und in gewissen Zwischenräumen eines nach dem andern herausgenommen, abgekühlt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. In der folgenden Zusammenstellung der Ergebnisse der Polarisation ist unter T die Dauer des Erwärmens in Minuten angegeben, unter a die Ablenkung, welche die auf 100 Kubikcentim. verdünnte Lösung in einer Schicht von 4,404 Decimeter bei 20° C. erzeugte.

Nr.	T	α	Nr.	T	α
	Min.			Min.	
1	60	— 6,53°	4	150	— 8,13°
2	90	— 7,62	5	180	— 8,26
3	120	— 8,27	6	360	— 8,20

Als man nach einigen Tagen die Lösungen 4 und 5 noch einmal polarisirte, gaben beide die Ablenkung — 8,61, während die Ablenkung

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 1345.

der Lösung 6 auf — 8,40 gestiegen war. Es konnte dann an einer Lösung, welche in derselben Concentration wie die vorigen durch $2^1/_2$stündiges Erwärmen auf 60° invertirt worden war und unter den gleichen Verhältnissen polarisirt wurde, innerhalb eines Zeitraumes von zwei Tagen folgende allmähliche Zunahme der Drehung beobachtet werden:

Sofort nach der Verdünnung	— 8,10°
Nach 5 Stunden	— 8,33°
Nach 20 Stunden	— 8,41°
Nach 2 Tagen constant	— 8,60°

Da eine Lösung, welche nach der Inversion unverdünnt 2 Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden hatte, die Erscheinung ebenfalls darbot, so musste dieselbe der Hauptsache nach der Erfolg der Verdünnung sein. Gubbe versuchte nun durch Erwärmen der verdünnten Lösung sofort die endgültige Ablenkung zu erreichen. Dies gelang jedoch nicht vollkommen. Es wurde noch öfter beobachtet, dass Lösungen, welche zur Inversion ein mehrstündiges Erwärmen auf 60° erfordert hatten, zuerst zu geringe Drehungen gaben, dass sich die der Polarisations-Temperatur zukommende Ablenkung erst nach einigen Stunden einstellte. Bei den Lösungen grösseren Säuregehaltes wurde diese Erscheinung nicht beobachtet. Da die Ablenkung der 6 Stunden lang erwärmten Lösung nur auf —8,40° gekommen war, so war vorauszusehen, dass auch schon während der ersten zwei Stunden des Erwärmens der Invertzucker eine entsprechende Veränderung erlitten habe. Eine Lösung, die in der definitiven Concentration 10 durch 16stündiges Erwärmen auf 60° invertirt wurde, gab zur Bestätigung dessen die Ablenkung —8,78. Es ergab sich hieraus die Regel, die Inversion immer in der Concentration zu vollziehen, in welcher die Polarisation stattfinden soll. — Zur Ermittelung des Einflusses der Säuren auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers sind Lösungen polarisirt worden, welche auf 10 Th. Invertzucker 100 Th. Wasser und wechselnde Mengen Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure enthielten. Es zeigte sich, dass Schwefelsäure und Salzsäure die Inversion erhöhen. — Für das specifische Drehungsvermögen des wasserfreien Invertzuckers ergibt sich:

1. Zwischen 0 und 30°.

$$(\alpha)_D^t = -23{,}305 + 0{,}30406\,(t-20) + 0{,}001654\,(t-20)^2$$

2. Zwischen 20 und 100°.

$$(\alpha)_D^t = -23{,}305 + 0{,}32464\,(t-20) + 0{,}0002105\,(t-20)^2$$

Um bei der indirekten Bestimmung des Rohrzuckers den Einfluss der Concentration zu beseitigen, sei angenommen, die Polarisation vor und nach der Inversion sei bei derselben Temperatur (20°) und derselben Schichtendicke (2 Decim.) ausgeführt, und die Inversion ohne Aenderung des Volumens der Flüssigkeit mit Oxalsäure vollzogen worden. Zwischen den Differenzen der Ablenkungen vor und nach

der Inversion (D) und den in dem gleichen Volumen (100 Kubikcentim.) gelösten Rohrzuckermengen (z) besteht nicht die einfache Beziehung der Proportionalität $D = A \cdot z$ wie bei der Clerget'schen Methode [1]) angenommen wird, sondern wegen der Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Concentration der Lösung ist vielmehr: $D = az + bz^2$. Zur Bestimmung der Constanten a und b für den Laurent'schen Apparat benutzte er die von Schmitz (J. 1881. 714) für das Drehungsvermögen des Rohrzuckers gegebene Gleichung:

$$(\alpha)_D^{20} = 66,541 - 0,008415 \cdot c$$

und die von Gubbe für den Invertzucker berechnete (c = 0 bis 35):

$$(\alpha)_D^{20} = -(19,657 + 0,03611 \cdot c).$$

Hiernach bringen 19 Grm. Rohrzucker, in 100 Kubikcentim. gelöst, in einer Schicht von 2 Decim. bei 20° die Ablenkung + 25,221° hervor, und die entsprechende Invertzuckerlösung der Concentration 20 bewirkt unter denselben Bedingungen der Polarisation die Ablenkung — 8,152. Wir erhalten also für

$$z' = 19;\quad D' = 25,221 + 8,152 = 33,373^0$$

und in derselben Weise für

$$z'' = 9,5;\quad D'' = 12,625 + 4,004 = 16,629$$

und haben dann zur Bestimmung von a und b die beiden Gleichungen:

$$D' = az' + bz'^2 \text{ und } D'' = az'' + bz''^2.$$

Die Rechnung ergibt: $D = 1,7444 \cdot z + 0,00063706 \cdot z^2$.

Ist nun die Differenz der Ablenkungen Δ beobachtet worden, so ist die in 100 Kubikcentim. gelöste Rohrzuckermenge:

$$z = -\frac{a}{2b} + \sqrt{\frac{\Delta}{b} + \left(\frac{a}{2b}\right)^2} = -1369,10 + \sqrt{\frac{\Delta}{0,00063706} + 1369,1^2}$$

Löst man immer ein bestimmtes Normalgewicht (z. B. 19 Grm.) des zu untersuchenden Zuckers in 100 Kubikcentim., so kann man auch direkt die Rohrzuckermenge in Procenten (x) des Normalgewichtes ermitteln. Da $z = \frac{19}{100} . x$ ist, erhält man:

$$D = \frac{19}{100} . a . x + \left(\frac{19}{100}\right)^2 . b . x^2 \text{ und } D = 0,33143 . x + 0,000023 . x^2$$

Ist wieder Δ die beobachtete Differenz der Ablenkungen vor und nach der Inversion, so ist:

$$x = -7205,0 + \sqrt{\frac{\Delta . 1\,000\,000}{23} + 7205^2}$$

---

1) Nach Clerget ist für den Soleil'schen Apparat bei 20° C. A = 134 : 16,35. In Wahrheit ist A = f (z) und zwar, da nur die geringen Concentrationen in Betracht kommen, ist: A = a + b z dann wird: D = (a + b z) z. (Bullet. de la Soc. d'Encourag. 1846 S. 549.)

Für $\Delta = 16,6865$ (das ist die Hälfte der 100 Proc. bezeichnenden Drehungsverminderung) berechnet sich aus der letzten Formel $x = 50,17$ Proc.

Die Mängel der Clerget'schen Methode haften zum Theil auch den Versuchen an, welche zur Ermittelung der Inversionsgeschwindigkeit angestellt worden sind. Man hat die Procente invertirten Rohrzuckers nach der Clerget'schen Formel berechnet, jedoch die Bedingungen verändert, für welche dieselbe gültig ist. Wie gross die Fehler der Bestimmungen sein können, möge aus Folgendem hervorgehen: Nach Tuchschmid[1]) polarisirt die Soleil'sche Normallösung + 21,719 Kreisgrade und nach der Inversion mit 10 Vol.-Proc. concentrirter Salzsäure bei 20° — 7,39°; es bedeutet also D = 29,11 100 Proc. invertirten Rohrzuckers. Bewirkt man die Inversion mit Oxalsäure, so erhält man nach Vollendung des Processes bei den gleichen Polarisationsbedingungen D = 28,69. Es sind ebenfalls 100 Proc. Rohrzucker invertirt, die Tuchschmid'sche Formel aber gibt nur: (28,69 . 100): 29,11 = 98,55 Proc.

R. Lehmann[2]) bestimmte das Reductionsvermögen des Invertzuckers und der Lävulose. Um aus Invertzucker Lävulose zu gewinnen, wurde reiner Rohrzucker, welcher noch 2 mal aus Alkohol umkrystallisirt war, theils mit Schwefelsäure, theils mit Oxalsäure invertirt. Darauf wurden beide Säuren mit kohlensaurem Kalk in der Wärme abgestumpft, die aus kohlensaurem und schwefelsaurem oder oxalsaurem Kalk bestehenden Niederschläge abfiltrirt, einige Male ausgewaschen, und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand bestand aus Dextrose, Lävulose und etwas in Lösung gegangenem kohlensauren Kalk. Um letzteren und zugleich alle Feuchtigkeit zu entfernen, nahm man den Rückstand zweimal mit absolutem Alkohol auf, verdampfte denselben wieder unter beständigem Umrühren, löste nochmals in absolutem Alkohol und goss die Invertzuckerlösung von dem unlöslichen Calciumcarbonat ab. Zur Trennung der Lävulose von der Dextrose erwärmte er die alkoholische Invertzuckerlösung mit dem gleichen Volum Aether etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler über dem Wasserbad, liess erkalten und die klare Lösung 36 Stunden in demselben Kolben stehen. Die in Alkohol und Aether nur in Spuren lösliche Dextrose war innerhalb dieser Zeit vollständig zu Boden gefallen. Aus der abgegossenen überstehenden Flüssigkeit schied sich die Lävulose sehr bald in warzenförmigen Gruppen von Nadeln ab. Die Ausbeute war auch hier, gleichwie bei der Darstellung der Lävulose aus Inulin eine geringe. Zur Herstellung der Fehling'schen Lösung wurde der Kupfervitriol aus salpetersaurer Lösung umkrystallisirt, zwischen Filtrirpapier abgepresst und an der Luft 24 Stunden getrocknet. 69,2 Grm. wurden in 1 Liter Wasser gelöst. Die Seignettesalz-Natron-

1) Journ. f. prakt. Chemie 2 S. 245.
2) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 993.

lauge, bestehend aus einer Lösung von 346 Grm. Seignettesalz und 250 Grm. Natronhydrat in 1 Liter Wasser, wurde getrennt von der Kupferflüssigkeit aufbewahrt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul filtrirte man nach Soxhlet'scher (J. 1880. 611) Vorschrift durch Asbeströhrchen. Der zur Füllung des Rohres verwandte Asbest war zuvor nach einander mit Natronlauge, Salzsäure, Natronlauge und Salpetersäure gekocht, ausgewaschen, getrocknet und geglüht worden. Derselbe wurde dadurch zwar sehr kurzfaserig (es musste ein Platinkegel in das Filterrohr eingesetzt werden), aber es lösten sich dafür während des Filtrirens nur Spuren in der heissen Natronlauge. Will man brauchbare Resultate erhalten, so ist es nöthig, die Versuche stets unter Einhaltung derselben Bedingungen auszuführen. — Ein Gemisch von 25 Kubikcentim. Kupferlösung und 25 Kubikcentim. Seignettesalz-Natronlauge wurde mit 50 Kubikcentim. Wasser verdünnt und im Erlenmeyer'schen Kolben über freier Flamme unter beständigem Umschütteln erhitzt. Sobald die Flüssigkeit anfängt lebhaft zu kochen, lässt man 25 Kubikcentim. der Lävuloselösung zufliessen. Die blaue Farbe der Fehling'schen Lösung geht sofort in ein schmutziges Braun über, und rothes Kupferoxydul fällt zu Boden, sobald die Flüssigkeit wieder anfängt zu sieden. Nach Zugabe der Zuckerlösung wurde 15 Minuten über freier Flamme erhitzt. Die Flüssigkeit wurde in kaltem Wasser 2 Minuten abgekühlt, wobei das Kupferoxydul sich absetzte, die überstehende Natronlauge wurde durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen abfiltrirt. Das Röhrchen wurde, um das Filtriren zu beschleunigen, mit einer Wasserluftpumpe verbunden. Da das Kupferoxydul etwas in heisser Kalilauge löslich ist, war schnelles Abkühlen und Filtriren nothwendig. Der auf das Asbestfilter gebrachte Kupferniederschlag wurde 10 mal mit kochendem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Aether nachgespült und sammt dem Filterrohr 10 Minuten bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Die Reduction zu metallischem Kupfer wurde in der Weise bewerkstelligt, dass ein trockner Wasserstoffstrom durch das nach aufwärts geneigte Filterrohr, welches über eine kleine Flamme eingespannt war, geleitet wurde. Nach 5 bis 10 Minuten, sobald sich keine Wassertropfen mehr am oberen Rande des Rohres festsetzten, und die Kupferschicht die charakteristische Farbe des Metalles angenommen hatte, war die Reduction vollendet. Das im Wasserstoffstrom erkaltete Rohr wurde mit einem abgewogenen Stopfen verschlossen und bis zur Zurückwägung in einem gut schliessenden Exsiccator aufbewahrt. Aus den erhaltenen Resultaten wurde folgende Tabelle (S. 874) berechnet.

Bei der Bestimmung des Invertzuckers wurde in derselben Weise nach Zugabe der Kupferlösung 15 Minuten aufgekocht, da diese Kochzeit die besten übereinstimmenden Zahlen ergeben hatte. Die Angabe Allihn's (vgl. J. 1880. 540. 1882. 691) dass Invertzucker, 30 Minuten mit Fehling'scher Lösung erhitzt, ebenso stark wie Traubenzucker reducire, erwies sich als richtig; doch gaben die Ver-

Kupfer Milligr.	Lävulose Milligr.	Kupfer Milligr.	Lävulose Milligr.	Kupfer Milligr.	Lävulose Milligr.	Kupfer Milligr.	Lävulose Milligr.
20	7,15	115	63,58	210	123,92	305	189,21
25	10,3	120	66,72	215	127,22	310	192,81
30	12,87	125	69,73	220	130,36	315	196,41
35	15,82	130	72,81	225	133,89	320	199,97
40	18,74	135	75,91	230	137,23	325	203,65
45	21,66	140	79,01	235	140,59	330	207,36
50	24,59	145	82,18	240	143,97	335	211,04
55	27,52	150	85,31	245	147,35	340	214,74
60	30,48	155	88,40	250	150,76	345	218,47
65	33,43	160	91,63	255	154,17	350	222,21
70	36,40	165	94,80	260	157,88	355	225,98
75	39,38	170	97,99	265	160,91	360	229,76
80	42,37	175	101,18	270	164,51	365	233,57
85	45,36	180	104,39	275	167,99	370	237,39
90	48,38	185	107,62	280	170,44	375	241,23
95	51,38	190	110,86	285	174,96	380	244,43
100	54,39	195	114,06	290	178,53	385	248,99
105	57,46	200	117,36	295	182,07		
110	60,52	205	120,65	300	185,63		

suche mit halbstündigem Kochen keine übereinstimmenden Resultate. Die erhaltenen Resultate führten zur Aufstellung folgender Tabelle:

Kupfer Milligr.	Invertzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Invertzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Invertzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Invertzucker Milligr.
30	10,8	54	23,9	78	37,1	102	50,3
31	11,3	55	24,4	79	37,6	103	50,9
32	11,9	56	24,9	80	38,2	104	51,4
33	12,4	57	25,5	81	38,7	105	52,0
34	13,0	58	26,0	82	39,2	106	52,6
35	13,5	59	26,6	83	39,8	107	53,1
36	14,0	60	27,1	84	40,4	108	53,7
37	14,6	61	27,7	85	40,9	109	54,1
38	15,1	62	28,3	86	41,5	110	54,8
39	15,7	63	28,8	87	42,0	111	55,4
40	16,2	64	29,3	88	42,6	112	55,9
41	16,8	65	29,9	89	43,1	113	56,5
42	17,3	66	30,4	90	43,7	114	57,1
43	17,8	67	31,0	91	44,2	115	57,6
44	18,4	68	31,5	92	44,8	116	58,1
45	19,0	69	32,1	93	45,4	117	58,7
46	19,5	70	32,7	94	45,9	118	59,3
47	19,9	71	33,2	95	46,5	119	59,8
48	20,6	72	33,8	96	47,0	120	60,4
49	21,2	73	34,3	97	47,6	121	60,9
50	21,7	74	34,9	98	48,2	122	61,5
51	22,2	75	35,4	99	48,7	123	62,1
52	22,8	76	36,0	100	49,2	124	62,6
53	23,3	77	36,5	101	49,8	125	63,2

Kupfer Milligr.	Invertzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Invertzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Invertzucker Milligr.	Kupfer Milligr.	Invertzucker Milligr.
126	63,7	177	92,6	228	121,9	279	151,8
127	64,3	178	93,1	229	122,5	280	152,4
128	64,9	179	93,7	230	123,1	281	153,0
129	65,4	180	94,3	231	123,7	282	153,6
130	66,0	181	94,8	232	124,2	283	154,2
131	66,5	182	95,4	233	124,8	284	154,8
132	67,1	183	96,0	234	125,4	285	155,4
133	67,7	184	96,6	235	126,0	286	155,9
134	68,2	185	97,1	236	126,6	287	156,6
135	68,7	186	97,7	237	127,2	288	157,2
136	69,4	187	98,3	238	127,8	289	157,7
137	69,9	188	98,8	239	128,3	290	158,3
138	70,5	189	99,5	240	128,9	291	158,8
139	71,0	190	100,0	241	129,5	292	159,5
140	71,6	191	100,5	242	130,1	293	160,1
141	72,2	192	101,1	243	130,7	294	160,7
142	72,7	193	101,7	244	131,3	295	161,4
143	73,3	194	102,2	245	131,8	296	162,0
144	73,9	195	102,9	246	132,4	297	162,5
145	74,4	196	103,4	247	133,0	298	163,1
146	75,0	197	104,0	248	133,6	299	163,7
147	75,6	198	104,7	249	134,2	300	164,3
148	76,1	199	105,2	250	134,7	301	164,9
149	76,6	200	105,7	251	135,3	302	165,5
150	77,2	201	106,2	252	135,9	303	166,1
151	77,8	202	107,8	253	136,5	304	166,7
152	78,4	203	107,9	254	137,1	305	167,3
153	78,9	204	108,5	255	137,7	306	167,9
154	79,5	205	109,1	256	138,3	307	168,6
155	80,1	206	109,4	257	138,8	308	169,1
156	80,6	207	109,7	258	139,4	309	169,7
157	81,2	208	110,3	259	140,0	310	170,3
158	81,8	209	110,9	260	140,6	311	170,9
159	82,4	210	111,5	261	141,2	312	171,5
160	82,9	211	112,1	262	141,8	313	172,1
161	83,5	212	112,7	263	142,6	314	172,7
162	84,0	213	113,2	264	143,0	315	173,3
163	84,6	214	113,8	265	143,6	316	173,9
164	85,2	215	114,4	266	144,2	317	174,5
165	85,7	216	115,0	267	144,8	318	175,1
166	86,3	217	115,5	268	145,4	319	175,7
167	86,9	218	116,1	269	145,9	320	176,3
168	87,4	219	116,7	270	146,5	321	176,9
169	88,0	220	117,3	271	147,1	322	177,5
170	88,6	221	117,9	272	147,7	323	178,1
171	89,1	222	118,5	273	148,3	324	178,7
172	89,7	223	119,0	274	148,9	325	179,3
173	90,3	224	119,6	275	149,4	326	179,9
174	90,9	225	120,2	276	150,0	327	180,5
175	91,4	226	120,7	277	150,6	329	181,1
176	92,0	227	121,4	278	151,2	330	181,7

Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker
Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.
331	182,4	337	185,9	342	189,5	348	193,2
332	182,9	338	186,5	343	190,1	349	193,8
333	183,5	339	187,1	344	190,7	350	194,4
334	184,1	340	187,7	345	191,3		
335	184,7	341	188,3	346	191,9		
336	185,3	341	188,9	347	192,6		

Einer besonderen Anweisung zum Gebrauche dieser Tabelle bedarf es nicht; die Zahlen der letzten stimmen ungefähr mit denen von Meissl mittels Invertzuckers bei zweiminütlichem Kochen erhaltenen überein. Auch bei der Bestimmung des Rohrzuckers nach der sogenannten Clerget'schen Methode würde es sich empfehlen, zur Ermittelung des Invertzuckers die Reductionsmethode unter Zugrundelegung dieser Tabelle anzuwenden. Es würde dies genauere Resultate liefern, als das bis jetzt gebräuchliche Verfahren, den Gehalt an Invertzucker durch Polarisation festzustellen (vgl. J. 1881. 719).

A. Herzfeld[1]) hat das Drehungsvermögen der Lävulose neu bestimmt. Die bisher angegebenen Werthe, bei welchen übrigens die Concentration der Lösung oft nicht angeführt ist, schwanken zwischen — 108,8 und — 63°. So fand

Dubrunfaut (Compt. rend. 42 S. 901) . . .	α (j) = — 106°, t = 14°
	α (j) = — 79,5°, t = 52°
	α (j) = — 53,0°, t = 90°
Neubauer (Ber. d. d. chem. Gesellsch. 10 S. 827)	α (D) = — 100,0°, t = 14°
Jodin (Compt. rend. 58 S. 613)	α (j) = — 104°, t = 12.8
Prantl (Das Inulin, S. 24)	α (j) = — 103,86°
	α (D) = — 92,6°
Kiliani (Liebig's Annal. 205 S. 162) . . .	α (D) = — 93,7°, t = 14°
	α (D) = — 92,5°, t = 13°
Allen	α (j) = — 108,8°, t = 15°
Dragendorff (Materialien S. 75)	α (j) = — 130,7°, t = 22°
	α (j) = — 82,9°, t = 22°
	α (j) = — 136,4°, t = 15°

Abgesehen davon, dass in einzelnen Fällen grobe Irrthümer vorliegen, — so berechnet Kiliani aus Prantls Beobachtungen nicht —103, sondern —347,3° — sind die Schwankungen in den angegebenen Fällen doch so beträchtlich, dass sie nur in der Unreinheit der angewandten Substanz ihren Grund haben können. Herzfeld hat nun reine Lävulose aus Inulin hergestellt. Die Berechnung der specifischen Drehung, d. h. des auf die ideale Dichte 1 und auf die Schichtenlänge von 1 Decim. bezogenen Rotationswinkels geschah nach der Gleichung α (D) = (100 . α) : (l . p . d), wo α den beobachteten Ablenkungswinkel, p

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 430.

den Pocentgehalt an activer Substanz in Gewichtsprocenten, l die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decim. und d das spec. Gew. der Lösung bedeuten. — Berechnet man der Uebersichtlichkeit wegen durch Interpolation aus aufeinanderfolgenden Werthen die entsprechenden Winkel für die ganzen Temperaturgrade 10, 20, 30, 40, so erhält man folgende Tabelle:

α (D) = —

	p	p	p	p	p
	8,51	11,67	20,94	27,09	41,35
20°	69,31	70,07	70,61	70,75	72,10
30°	64,57	65,07	65,81	65,85	66,95
40°	59,44	60,14	60,75	61,25	60,27

und wenn man endlich, da wo die Anzahl der Beobachtungen es gestattet, auf die gleiche Weise den Drehungswinkel für die Concentrationen 10, 20, 30, 40 berechnet, die folgende

α (D) = —

	p	p	p	p	p
	5	10	20	30	40
20°	67,51	69,67	70,59	71,02	71,97
30°		64,81	65,80	66,07	66,85
40°		60,00	60,69	61,48	60,27

Tragen wir nun die Werthe dieser Tabelle in ein Coordinatensystem ein, so finden wir, dass die Werthe für 20° mit Ausnahme des ersten, bei welchem die Abnahme eine grössere ist, als bei den folgenden, eine gerade Linie darstellen. Berechnen wir für die Gleichung derselben α (D) = A + Bq die Constanten A und B für $p_{,} = 10$, $p_{,,} = 20$, $\alpha_{,} = 69{,}67$, $\alpha_{,,} = 70{,}59$, so ist, da q die Gewichtsmenge inactiver Flüssigkeit in 100 Grm. angewandter Lösung darstellt, $q_{,} = 90$ und $q_{,,} = 80$. Wir erhalten alsdann B = — 0,092, A = 77,95. Unter Anwendung der folgenden Werthe für q und α berechnen sich in gleicher Weise B = — 0,095 und A = 77,67 und als Mittel B = — 0,0935 und A = 77,81.

Berechnen wir unter Anwendung dieser Werthe für die Constanten aus der Gleichung α (D) = A + Bq die Werthe für α (D) für p = 10, 20, 30 u. s. w., so erhalten wir:

	α (D) berechnet	α (D) gefunden
p = 10	— 69,39	— 69,67
p = 20	— 70,33	— 70,59
p = 30	— 71,26	— 71,02
p = 40	— 72,20	— 71,97
p = 83	— 76,22	— 76, bei 24°
	t = 20°	

In gleicher Weise berechnet sich für die bei 30° beobachteten Werthe aus der letzten Tabelle B einmal = 0,109 und das andere Mal = 0,078. Der Mittelwerth für B ist wieder 0,0935 d. h. die Zunahme des Drehungsvermögens bei steigender Concentration für die Lävulose bei 30° ist durchschnittlich gleich der bei 20°. Für A berechnen sich die Werthe von 74,62 und 70,27; es kommt dies daher, dass eben die Zunahme des Drehungsvermögens hier nicht mehr durch eine Gerade, sondern durch eine Curve ausgedrückt wird. — Setzt man in der für α (D) 20° berechneten Gleichung α (D) = 77,81 — 0,09359 q q = 0, so erhält man α (D) = 77,81 d. h. das Drehungsvermögen der reinen Lävulose bei 20° ist = — 77,81°. Dieser Werth ist zuverlässig, denn er stimmt mit dem aus dem Drehungsvermögen von den Concentrationen 10, 20, 30, 40 und 80 berechneten Werthe bis auf einige Zehntel überein. Aus den bei höheren Temperaturen beobachteten Werthen lässt sich α (D) der reinen Substanz mit Sicherheit nicht berechnen, es ist nur zu ersehen, dass der Werth desselben bedeutend abnimmt. — Erwärmt man die Flüssigkeit, so sinkt das Drehungsvermögen nicht auf einmal, sondern allmählich und es ist daher nothwendig, mindestens $^1/_2$ Stunde die Temperatur constant zu halten, ehe man zur Ablesung der Ablenkung schreitet. Weil aber schon geringe Temperaturschwankungen so beträchtliche Aenderungen derselben zur Folge haben, dieselben bei Anwendung höherer Temperaturen sich aber nie ganz vermeiden lassen, sind die dabei beobachteten Werthe weniger genau. Wie man sieht, nimmt α (D) bei steigender Concentration der Lösungen zu, Lävulose verhält sich demnach in dieser Beziehung wie Glykose und umgekehrt wie Rohrzucker. Diese Zunahme des Drehungsvermögens ist etwas stärker als bei der Glykose. Die von Gubbe beobachtete Erscheinung, dass Glykose beim Verdünnen einer concentrirten Lösung zunächst den Drehungswinkel der concentrirten Lösung behält und erst bei längerem Stehen die Ablenkung sich vermindert, falls man nicht etwa die Flüssigkeit erwärmt und wieder erkalten lässt, wobei sofort die Abnahme eintritt, zeigt auch die Lävulose.

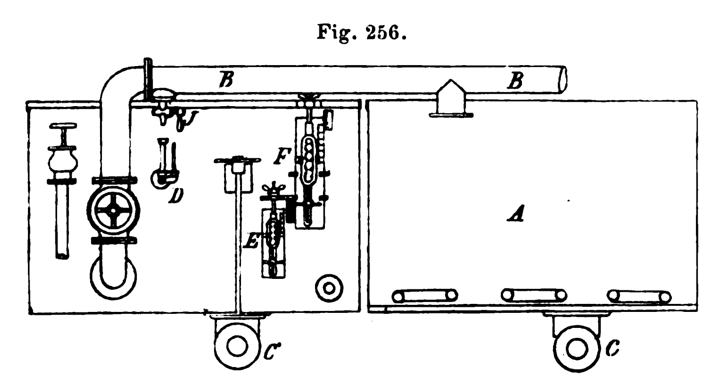
Auf den bedauerlichen Streit Scheibler : Stammer muss verwiesen werden [1]).

J. Görz in Berlin (*D. R. P. Nr. 24961) will Betriebsverluste, welche von der Verarbeitung ungleichmässig zusammengesetzter Zuckersäfte veranlasst werden, dadurch vermeiden, dass er den von der Diffusionsbatterie kommenden Saft nach seinem Verdünnungsverhältniss, der Trockensubstanz bezieh. dem Zuckergehalt der Rüben und den Reinheitsquotienten in Messgefässen mit einstellbarer Scale in entsprechenden Mengen abzieht, um dadurch eine leichte Controlle über Saftmenge und Qualitäten zu erzielen. — Der Apparat besteht aus einem Behälter A (Fig. 256), welcher mit einer Vorrichtung D

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 884, 1139 und 1143; 1885 S. 66; Neue Zeitschrift f. Rübenzucker 13 S. 235 und 261.

zur Spindelung des Saftes und einer oder mehreren verstellbaren Scalen *E* und *F* versehen ist. Es ist behufs schnellerer Arbeit zweckmässig, zwei derartige in gleicher Weise ausgestattete Behälter anzuordnen, wie dies auch in den Figuren angedeutet ist. Der von den Diffusionsbatterien kommende Saft gelangt durch das Rohr *B* in die Behälter *A* und wird durch das Rohr *C* abgelassen. Ausserdem sind beide Behälter

Fig. 256.



mit Heizschlangen, die Rohre *B* und *C* mit Absperrventilen versehen. Von den beiden aus Fig. 256 ersichtlichen Scalen *E* und *F* dient die eine, *F*, für die Abmessung des vom ersten Diffuseur kommenden Saftes, während die zweite, *E*, für den vom zweiten Diffuseur abgezogenen Saft bestimmt ist. Beim Füllen der Behälter lässt man durch Oeffnung des Hahnes *J* etwas Saft in den durch die Fig. 257 u. 258 (S. 880) näher veranschaulichten Apparat *D* zur Spindelung des Saftes laufen. Dieser Apparat besteht aus den beiden in das Gussstück *a* eingesetzten Röhren *e* und *f*, von denen erstere aus Glas besteht, während letztere aus Metall bestehen kann und oben trichterförmig erweitert ist. Die in das Rohr *e* eingesetzte Spindel *s* findet auf dem Sieb *g* ihre Auflagerung und ermöglicht es, den Saft aräometrisch zu bestimmen. Das Ventil *c* mit Feder dient zum Ablassen des gespindelten Saftes in den Behälter *A*, zu welchem Zweck an dem Knopf *d* zu ziehen ist. Die verstellbare Scale ist in den Fig. 259, 260 u. 261 (S. 880) in grösserem Maassstabe dargestellt. Die obere Scale *i* gestattet, den Flüssigkeitsstand im Behälter *A* zu bestimmen; sie ist zu diesem Zwecke mit einer Theilung versehen und auf dem Schieber *m* der Höhe nach verstellbar, indem sie sich einerseits an zwei Knaggen *r* führt, andererseits mittels Schraube *n* feststellen lässt. Auch der Schieber *m* ist auf der äusseren Fläche der Blechwand *b* des Behälters *A* der Höhe nach mittels Schraube *o* verstellbar und führt sodann vorbei an den Knaggen *v*, während ein in der Scale *i* und dem Schieber *m* angeordneter Längsschlitz sich vor dem durch eine Glasplatte *q* angeordnetem Schlitz *h* der Wand *b* hin erstreckt und den Stand der Flüssigkeit in dem Gefäss *A* erkennen lässt. Auf der Wand *b* des Gefässes *A* ist die Scale ange-

bracht, gegenüber der ein Zeiger des Schiebers *m* sich bewegt. Der Schieber *m* ist ferner mit Scale *k* für den an der Scale *i* angebrachten Zeiger versehen. Der mittlere Theilstrich der Spindel *s* (Fig. 256) entspricht dem durch die Diffusion bedingten mittleren Verdünnungsverhältnisse des Rübensaftes und zugleich dem mittleren Theilstrich der

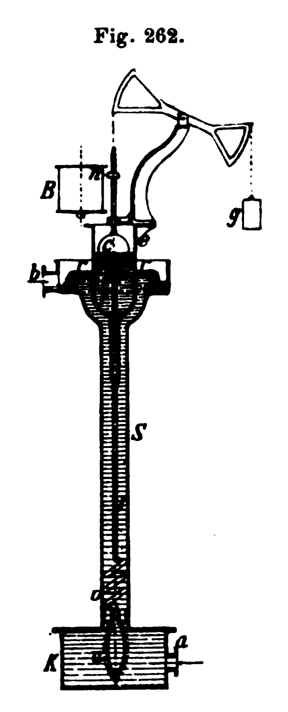
Fig. 257 bis 261.

Scale *i*; die anderen Theilstriche der Spindel entsprechen den anderen Theilstrichen der Scale *i* und sind letztere so gewählt, dass das Raumverhältniss im Behälter *A* in dem Maasse grösser wird, als das Lösungsverhältniss geringer bezieh. das Verdünnungsverhältniss grösser geworden ist. Die Scale *i* wird nun nach Maassgabe der Trockensubstanz bezieh. des Zuckergehaltes des Rübensaftes unter Berücksichtigung eines constanten Verdünnungsverhältnisses durch die Diffusion verstellt. — Der mittlere Theilstrich der Scale *k* des Schiebers *m* entspricht der mittleren Trockensubstanz der Rüben; die anderen Theilstriche ent-

sprechen den Abweichungen nach der einen oder anderen Seite. Die Abstände der Theilstriche von einander sind so gewählt, dass durch den vergrösserten oder verkleinerten Raum auch bei verändertem Zuckergehalt der Rüben das Verdünnungsverhältniss erhalten wird, so dass man weder eine unnöthige Verdünnung des Saftes noch Verluste in den Rückständen zu befürchten hat. Die Scale *l* endlich ist nach den Reinheitsgraden bestimmt und so eingerichtet, dass der mittlere Theilstrich dem mittleren Quotienten entspricht, während durch die anderen Theilstriche der gemessene Raum in dem Verhältniss vergrössert oder verkleinert wird, als der Quotient höher oder niedriger ist, d. h. man wird bei reinen Säften die Diffusion weiter treiben können, als bis jetzt geschieht, und dadurch eine grössere Ausbeute erzielen. Die Einstellung der beiden Scalen *i* und *k* geschieht nach dem im Laboratorium regelmässig anzustellenden Saftuntersuchungen.

Fischer u. Stiehl in Essen a. d. Ruhr (*D. R. P. Nr. 27 928) lassen die Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht fortlaufend bestimmt und vermerkt werden soll, bei dem in Fig. 262 gezeichneten Apparate durch Stutzen *a* und Kasten *K* eintreten, im Rohre *S* aufsteigen und über den Ueberlaufstand *r* durch den Stutzen *b* abfliessen. Das innere Standrohr *J* mit dem dehnbaren Gefässe *u*, sowie einem Theile der Erweiterung *e* ist mit einer Flüssigkeit von bekanntem specifischem Gewichte gefüllt. Der Stand der letzteren wird in der Erweiterung *e* steigen oder sinken, je nachdem das specifische Gewicht der Flüssigkeit im Standrohre *S* grösser oder geringer wird, da der Druck der beiden Flüssigkeitssäulen durch das dehnbare Gefäss *u*, an dessen Stelle auch eine biegsame Platte verwendet werden kann, sich ins Gleichgewicht setzt. Die Schwankungen des Flüssigkeitsstandes in der Erweiterung *e* werden durch den Schwimmer *c* und dessen Führungsstangen *f* auf die Nadel *n* übertragen, deren jeweiliger Stand auf der Trommel *B* aufgezeichnet wird. Das Gewicht des Schwimmers *c* kann zum Theile durch ein Gegengewicht *g* ausgeglichen werden. Da die Flüssigkeit im Standrohre *J* dieselbe Temperatur annimmt wie diejenige im Standrohre *S*, so wird das specifische Gewicht der beiden Flüssigkeitssäulen durch Temperaturschwankungen in gleichem Maasse verändert, vorausgesetzt, dass die beiden Flüssigkeiten gleiche Ausdehnungscoefficienten haben. Der Apparat zeigt also nicht das wirkliche, sondern das auf eine bestimmte Normaltemperatur reducirte

Fig. 262.



specifische Gewicht der Flüssigkeit im Standrohre *S* an. Damit die Flüssigkeit im Standrohre *J* die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit möglichst schnell annimmt, erhält dasselbe nur geringe Weite und ist ausserdem bei *v* spiralförmig gewunden, womit zugleich eine Ausgleichung der etwa verschiedenen Längenausdehnung der beiden Rohre bezweckt wird.

Statt des dehnbaren Gefässes *F* kann auch ein leicht beweglicher Kolben zur Vermittelung des Druckausgleiches zwischen den beiden Flüssigkeitssäulen angewendet werden.

Entsprechende Apparate wurden von F. Hulva in Breslau (*D. R. P. Nr. 27 666 u. 28 006) angegeben.

3. Sonstige Zuckerarten.

In Pernambuco tritt eine Pilzkrankheit des Zuckerrohres auf, wobei die Stämme dicht mit dem Mycelium eines Pilzes wie mit einem weissen Filz überzogen sind; auch das Innere des Zuckerrohres ist völlig von diesem Mycelium durchdrungen. Nach De Bary ist dieser Pilz Schizophyllum commune Fries. W. Knop[1]) hat nun Aschenanalysen von krankem (I und II) und gesundem Rohr (III) ausgeführt und enthielten die bei 100° getrockneten Proben:

	I	II	III
Kieselsäure . . .	0,810	1,065	1,150
Kalk	0,060	0,245	0,120
Magnesia	0,162	0,463	0,225
Phosphorsäure . .	0,070	0,142	0,120
Schwefelsäure . .	0,080	0,107	0,095
Chlor	0,289	0,310	0,313
Kali	0,861	0,915	0,895
Natron	0,001	0,015	0,045
Aschengehalt . .	2,333	3,262	2,963

Mangan und Eisen sind bei diesen Analysen nicht bestimmt, weil es bei der geringen Menge, in welcher sie im Rohre vorhanden sind, bei Gegenwart von Phosphorsäure nicht mehr möglich ist, dieselben quantitativ zu scheiden. Die durch obige Analysen festgestellten Schwankungen in den Mineralbestandtheilen sind nicht grösser, als sie bei einer Grasspecies auf einem und demselben Felde in verschiedenen Jahren vorkommen können, gleichgültig, ob die Pflanzen gesund oder krank sind. Die Gehalte an Chlor sind in allen drei untersuchten Sorten auffallend hoch im Vergleiche mit denen aller übrigen bis jetzt analysirten Landpflanzen. Der Gehalt an Magnesia ist auffallenderweise höher als der an Kalk. Die Aschenprocente betragen beim Zuckerrohre, bei gesundem wie krankem, weniger als bei allen bisher analysirten Kulturpflanzen. Diese Pflanze nimmt also unter allen Kulturpflanzen den Boden am wenigsten in Anspruch. Offenbar steht die Pilzkrankheit in keinem nachweis-

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 30 S. 277.

baren Zusammenhange mit der Ernährung der Pflanze durch die in dem Boden von Pernambuco vorhandenen Nährstoffe und ist auch nicht bedingt durch andere unnütze oder schädliche Beimengungen von Bestandtheilen der Bodenflüssigkeit und des Bodens, wie durch bezügliche Analysen festgestellt wurde (vgl. J. 1882. 791).

C. Blandin in Guadeloupe (Engl. P. 1883. Nr. 1497) will das Zuckerrohr erst soweit erhitzen, dass die Albuminate gerinnen, und dann in bekannter Weise pressen.

C. D. Ekman in Bergvik und W. B. Espeut in Jamaika (Engl. P. 1882. Nr. 6149; Amer. P. Nr. 286 287) wollen das Zuckerrohr mit einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Magnesium oder Natrium unter Druck erhitzen. Es soll dadurch eine erheblich höhere Ausbeute erzielt werden als durch Pressen.

Eine Zuckerfabrik auf Java für die Verarbeitung von täglich 250 000 Kilogrm. Zuckerrohr wird kurz beschrieben[1]).

Resultate einiger Centralfabriken auf Actien zu Martinique im Jahre 1883.

ıbriken	Soudon	Dillon	Robert	François	Riv-Salee	St. Marie	Marin
ıpital . . . . Fr.	2 000 000	1 500 000	1 400 000	1 200 000	1 161 000	1 200 000	850 000
kauftes Rohr Tonnen	60 304,6	15 198,9	27 577,5	31 457,7	25 065,4	27 430,0	18662,3
ıckerprod. in Oxhoften von 500 Kilogrm. . .	8340	2358	3286	3693	3983	4400	3084
lasseproduktion auf 1000 Kilogrm. Rohr .	34 Liter	31 Liter	24 Liter	37 Liter	30 Liter	18 Liter	21Liter
ıcker in Proc. des Rohrs	6,91	7,75	5,85	7,068	7,94	8,02	8,14
rup in Proc. des Rohrs	3,37	3,12	3,39	2,646	4,23	2,60	3
illmassen	10,28	10,87	9,24	9,714	12,18	10,62	11,14
ıufpreis des Rohrs für 100 Kilogrm. Zucker .	42,73	42,94	43,20	42,72	42,80	43,04	43,58
rkaufspreis des Zuckers für 100 Kilogrm. . .	50,90	50,50	50,60	50,56	49,58	50,58	52,98
fferenz . . . . Fr.	8,17	7,56	7,40	7,84	6,78	7,54	9,40
ttogewinn nach Abzug der Zinsen . . . Fr.	70 892	93 592	63 260	363 830	235 923	256 900	155 049
ttogewinn in Proc. des Kapitals	3,50	—	$4^1/_2$	18	20	21,40	15
rbrauch an Brennmaterial für 1 Oxh. Zucker	4,63	10,90	5,98	5,20	6,04	6,36	6,27
sgl. f. 1000 Kilogr. Rohr	0,64	1,70	0,71	0,61	0,96	1,11	1,06
rwendete Oefen, Marie (m.) oder Godillot (g.) .	m.	g.	g.	g.	g.	m.	g.

E. Szechenyi[2]) hat einen Anbauversuch mit Sorghum saccharatum, und zwar der Abart Amber cane ausgeführt. Nach dem Report des Washingtoner landwirthschaftlichen Ministeriums von

1) Prakt. Maschinenconstruct. 1884 S. *147.
2) Organ des österr. Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 583.

1880 ist die Analyse des Amber cane auf Trockensubstanz umgerechnet folgende:

	Ungepresst	Begasse	Blätter
Organische Säure, Chlorophyll . .	7,36	1,47	1,46
Wachs	0,94	0,35	5,05
Braunes Harz	6,98	5,11	7,91
Zuckerstoffe (Sugars)	34,73	19,36	8,58
Gummi	2,14	2,04	3,82
Stärke-Isonieren	20,34	31,46	14,49
Albuminoiden	4,95	3,96	13,14
Alkaliextracte (Bydifference) . .	—	13,35	12,08
Rohfaser	16,01	19,10	17,98
Asche	6,55	3,80	15,49
	100,00	100,00	100,00

Aus Minnesota mitgebrachte Proben (vgl. J. 1881. 707) hatten folgende Zusammensetzung:

Füllmasse, aus welcher der Zucker noch nicht entnommen ist:

	In 100 Trockensubstanz
52,75 Zucker	67,71 Zucker
17,26 Invertzucker	22,16 Invertzucker
22,10 Wasser	
4,24 Asche	5,44 Asche
3,65 organ. fremde Stoffe	4,69 organ. fremde Stoffe
100,00	100,00

Die Füllmasse wurde geschleudert und so in Syrup und Zuckerkrystalle getrennt. Diese hatten folgende Zusammensetzung:

Centrifugalsyrup (Residuma):

	In 100 Trockensubstanz
47,51 Zucker	66,53 Zucker
15,67 Invertzucker	21,93 Invertzucker
28,58 Wasser	
4,39 Asche	6,15 Asche
3,85 organ. fremde Stoffe	5,39 organ. fremde Stoffe
100,00	100,00

blieb zurück: Sorghum-Zucker:

98,72 Zucker
0,89 Invertzucker
0,08 Wasser
0,19 Asche
0,12 organ. fremde Stoffe
100,00

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung der Füllmasse mit jener des Centrifugalsyrups und des gewonnenen Zuckers, so ist ersichtlich, dass nur unbedeutende Mengen fertigen Zuckers aus der Füllmasse gewonnen sein können. Dass diese Arbeit überhaupt grosse Schwierigkeiten bietet, geht wohl am Besten daraus hervor, dass nach dem Report des Ackerbauministers zu Washington v. J. 1883, der selbst eingesteht, dass in der Regierungs-Probestation zu Washington der Versuch, guten weissen Sorghumzucker herzustellen, abermals misslang, dass aber im Lande schon viele private Fabriken im Stande sind, dieses Produkt in einer der Consumenten zusagenden Weise herzustellen. — Obwohl sich

daher voraussichtlich der Zuckerfabrikation aus Sorghum erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen, hat Szechenyi doch auf seinem Gute im Comitat Somogy im J. 1883 mit aus Amerika bezogenen Samen Anbauversuche gemacht. Ein Probejoch = 57,55 Ar lieferte 11 570 Kilogrm. Rohr, 1465 Kilogrm. Samen und Stengel, 660 Kilogrm. Blätter. Das gereifte, noch stehende Rohr wurde seiner Blätter entblösst und diese eingeführt und verfüttert. Dann schnitt man das Rohr ab und band es mittels Weidenruthen oder Strohseilen an beiden Enden und um die Mitte in Garben und fuhr es zur Fabrik. Hier angelangt, entledigte man das Rohr seiner Samenbüschel, um es so in die, durch 2 Pferde (mittels Göpel) getriebene, von Amerika bezogene „Victoriamill-Rohrpresse“ zu legen. Das zerquetschte Rohr fiel jenseits der Presse heraus. In Folge der unvollkommenen Pressung enthielt diese Begasse noch bei 40 Proc. Rohrsaft und wurde deshalb theilweise noch in frischem Zustande verfüttert. Der durch das Pressen ausgeschiedene grünliche Saft sammelte sich in einem Holzbehälter; die 11 570 Kilogrm. Rohr lieferten 3455 Kilogrm. Saft. Aus dem Holzbehälter wurde der Saft in zwei eiserne Scheidekessel überschüttet und über offenes Feuer gebracht. Hier kaum aufgewärmt, wurde der Inhalt jedes Kessels zu 2,5 Hektol., mit 1 Kilogrm. Kalkmilch geschieden und nachdem eine Hitze von 90 bis 100° erreicht war, wurde das Feuer entfernt, und der an der Oberfläche beider Kessel angesammelte grünliche Schaum, welcher einen grossen Theil fremder Bestandtheile enthielt, abgeschöpft. Dann wurde der gekochte Saft in einen Behälter geleitet, um sich dort abzulagern, wobei sich alle übrigen unreinen Bestandtheile, als: Asche, Salze, Kalk, gesetzt hatten. Der auf diese Weise wohl noch sehr mangelhaft gereinigte Saft kam nun in den, ebenfalls aus Amerika bezogenen Eisenblech-Evaporator, wo er sich allmählich ansammelte. Dieser Evaporator ist ein mit plattem Boden versehener, 4 Meter langer und 1 Meter breiter, ovalförmiger Behälter aus Eisenblech, mit einer Tiefe von 20 Centim. Er bildet den oberen Theil eines aus Ziegeln zusammengestellten Feuerherdes, der von unten geheizt wird. Hier wurde nun der Rohrsaft bei fortwährendem Umrühren so lange im Kochen erhalten, bis genügend Wasser verdampft und eine Concentration der Masse von 33 bis 34° Bé. erreicht war, was eine Zeitdauer von beiläufig 17 Stunden in Anspruch nahm. Hiermit war der amerikanische Syrup fertig, der dann nach $^1/_2$stündiger Abkühlung in die eigens dazu aus Ziegelsteinen und hydraulischem Cementkalk gebauten Behälter (30 Hektol.) geleitet wurde. Zur Erzeugung von 100 Kilogrm. solchen Syrups waren 375 bis 400 Kilogrm. rohen Saftes erforderlich. — Nachdem der Syrup so in den erwähnten Behältern 4 Wochen hindurch abgekühlt war, wurde er in Fässer abgezogen. Aus der 11 570 Kilogrm. Ernte des Probejoches, woraus 3455 Kilogrm. Rohsaft gewonnen wurde, wurden daher gekocht 711 Liter oder 924 Kilogrm. Syrup zu 33° Bé., dessen Beschaffenheit in Folge der langen Zeit, welche bei der mangelhaften Einrichtung auf das Eindicken verwendet werden musste, manches zu

wünschen übrig liess. Die von verschiedenen Chemikern ausgeführte Analyse ergab:

	Zucker	Invert-zucker	Wasser	org. Nicht-zucker	Asche	Rendement
Budapest (Liebermann)	29,46	21,71	30,35	16,63	1,85	69,65
Magdeburg (Maquet) .	31,2	33,9	29	3,53	2,37	71,00
Wien (Kohlrausch) .	29,06	14,32	31,11	23,21	2,30	68,89
Budapest (Schwalm) .	34,09	31,28	28,61	3,58	2,44	71,39
Nagy-Surány (Randers)	30,51	32,20	29,34	5,65	2,30	70,66
I. Ungarisch-Altenburg (Kossuthány) . .	34,60	11,70	37	16,7		63
II. Ungarisch-Altenburg .	37,81	17,97	22	22,2		78

Die letzte Probe war ohne Kalksaturation hergestellt. Der Syrup wurde nun statt auf 33 auf etwa 42° Bé. eingedickt, was in dem offenen Evaporator, in welchem der Syrup, um nicht anzubrennen, fortwährend umgerührt werden musste, erst nach wiederholten Versuchen gelang. Die Analyse des gewonnenen Zuckers war nach Liebermann:

52,10 Proc. Zucker
28,62 „ Invert
15,74 „ Wasser
1,95 „ Asche
1,59 „ organ. Nichtzucker.

Diese Füllmasse kam nun in Holzfässer, welche in einem 44° warmem Zimmer aufgestapelt und in dieser Temperatur etwa 3 Wochen erhalten wurden. Obwohl der primitiven Vorrichtung halber nach Verlauf dieses Zeitraumes nur ein geringer Theil der Füllmasse krystallisirte, ward sie doch in eine Hand-Centrifuge geschöpft und ausgeschleudert, der so gewonnene braune Rohrzucker wurde dann auf einige Zeit zum Trocknen ausgebreitet. Die Analyse ergab:

89,06 Proc. Zucker
6,81 „ Invert
2,36 „ Wasser
1,02 „ Asche
0,75 „ sonst. organ. fremde Substanzen.

Die erhaltenen 800 bis 900 Kilogrm. reinen Samen hatten folgende Zusammensetzung:

	trocken	feucht
Feuchtigkeit	—	20,8
Fett	3,25	2,6
Proteïnstoffe	11,2	8,9
Stickstofffreie Nährstoffe .	80,25	63,5
Rohfaser	3,25	2,6
Mineralstoffe	1,95	1,55
Sand	0,1	0,05
	100	100

Der Samen wird von Thieren gern gefressen, während sie die Begasse ungern aufnehmen. Dieselbe hatte folgende Zusammensetzung:

	trocken	feucht
Feuchtigkeit	—	62,8
Fett	0,9	0,35
Proteïnstoffe	3,55	1,3
Stickstofffreie Nährstoffe .	56,0	20,85
Rohfaser	36,55	13,6
Mineralstoffe	2,3	0,85
Sand	0,7	0,25
	100,0	100,0
Kali	0,86	0,32
Phosphorsäure	0,355	0,13
Stickstoff	0,568	0,221

Wie schon bemerkt, enthielt die Begasse noch bei 40 Proc. Rohrsaft. Es ist erwähnenswerth, dass selbst die Amerikaner es eingestehen, dass mittels des Pressverfahrens immer noch mindestens 40 Proc. des Rohrsaftes in der Begasse verblieben. Diese Thatsache und auch die mikroskopischen Untersuchungen, mittels welchen man kleine Zuckerkryställchen in dem Aeusseren des Rohres zu finden glaubte, führten zu dem Entschlusse, statt des Pressverfahrens auch die Diffusion anzuwenden. Dieses Verfahren wurde Ende vorigen Jahres von H. B. Blackwell in Boston schon praktisch mit gutem Erfolge versucht. („Journ. of Chemishy, Boston“.) Er soll aus 100 Th. des Amber cane ohne grössere Schwierigkeiten 13 Th. krystallisirten Zucker und 6 Th. guten essbaren Syrup mittels Diffusion hergestellt haben; Zahlen, deren Richtigkeit allerdings Zweifel zulassen. — Weitere Versuche müssen zeigen, ob der Anbau von Sorghum vortheilhafter ist als der der Rübe.

Statistik.

Produktion und Besteuerung des inländischen Rübenzuckers, sowie Einfuhr und Ausfuhr von Zucker im deutschen Zollgebiete für das Betriebsjahr 1883/84 vom 1. August 1883 bis 31. Juli 1884 (vgl. J. 1883. 808).

Zu den Angaben über die gewonnene Füllmasse und die daraus erzielten festen Produkte ist zu bemerken, dass sämmtliche im Laufe des Betriebsjahres in den Rübenzuckerfabriken [1]) zur Darstellung gelangten Erzeugnisse, also auch diejenigen aufgenommen sind, welche aus den in diesen Fabriken zur Anwendung gekommenen Verfahren behufs der Entzuckerung der Melasse (Osmose-, Elutions-, Substitutions-, Strontianit-, Fällungs- und Ausscheidungs-Verfahren) stammen, und zwar sind ohne Ausnahme auch die Zuckerprodukte aus denjenigen zur Entzuckerung gelangten Melassemengen nachgewiesen, welche entweder aus Vorjahren stammten oder aus andern Fabriken angekauft wurden. Welche Zuckermengen aus der verarbeiteten Melasse an sich gewonnen worden sind, darüber liegen nur vereinzelte Angaben vor, und auch diese Angaben beruhen zum Theil nur auf Schätzungen, da vielfach aus der verarbeiteten Melasse nicht direkt Zucker dargestellt, sondern das aus derselben erzielte zuckerhaltige Zwischenprodukt (Zuckerkalk u. dgl.) mit den Rübensäften gemeinsam weiter (S. 309)

1) Nicht aufgenommen ist die Produktion derjenigen Fabriken, welche lediglich aus angekaufter, beziehungsweise von anderen Fabriken bezogener Melasse, ohne Rübenverarbeitung Zucker hergestellt haben.

Uebersicht über die Produktion und die Besteuer

Verwaltungsbezirke [1] a. b.		Die Rübenzucker							
		Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben:		Von den Fabriken gewannen aus den zerkleinerten Rüben den Saft mittels				In de
			Zahl	mit zusammen Pferdekräften	Pressverfahrens	Maceration	Ausschleuderns	Diffusion	hielten sie 12stündige Arbeitsschichten (Zahl)
Preussen.									
Prov. Ostpreussen .	b.	3	36	495	—	—	—	3	496
Prov. Westpreussen	b.	13	136	2 028	—	—	—	13	3 005
Prov. Brandenburg .	a.	2	11	75	2	—	—	—	359
	b.	13	134	1 422	—	—	—	13	2 802
Prov. Pommern . .	b.	5	43	480	—	—	—	5	1 056
Prov. Posen . . .	b.	13	151	2 276	—	—	—	13	2 674
Prov. Schlesien . .	a.	2	5	66	2	—	—	—	595
	b.	54	573	7 797	—	—	—	54	12 747
Prov. Sachsen . .	a.	1	8	60	1	—	—	—	241
	b.	132	1247	14 169	—	—	—	132	34 235
Dazu d. Fürstl. Schwarzb. Unterherrschaften	b.	2	17	195	—	—	—	2	639
Prov. Schlesw.-Holst.	b.	3	33	497	—	—	—	3	542
Prov. Hannover . .	b.	34	372	4 520	—	—	—	34	7 629
Prov. Westfalen . .	b.	3	34	482	—	—	—	3	678
Prov. Hessen-Nassau	b.	2	21	222	—	—	—	2	582
Prov. Rheinland . .	a.	1	25	217	—	—	1	—	181
	b.	9	92	2 138	—	—	—	9	2 345
Preussen .	a.	6	49	418	5	—	1	—	1 376
	b.	286	2889	36 721	—	—	—	286	69 430
Summe		292	2938	37 139	5	—	1	286	70 806

1) Bemerkung zu Spalte 1. a. bezeichnet die Fabriken, welche den Saft mitte ausgefüllt), b. bezeichnet die Fabriken mit Diffusionsverfahren. — Ausser den nac zur Herstellung der angegebenen Zuckerprodukte an aus dem Vorjahre stammender od 12 267 (100 Kilogrm.), 3) in Westpreussen 39 994 (100 Kilogrm.), 4) in Brandenbu (100 Kilogrm.), 7) in Schlesien von 4 Fabriken 52 400 (100 Kilogrm.), während v bestimmten Angaben vorliegen, 8) in Sachsen 292 353 (100 Kilogrm.), 9) in Hannov Preussen, soweit nachgewiesen 584 711 (100 Kilogrm.) oder, wenn die 6 Fabriken werden, zusammen in Preussen rund 660 000 (100 Kilogrm.) gegen 664 772 (100 Kilogrm

des inländischen Rübenzuckers.

Fabriken: Betriebsjahre 1883/84 verarbeiteten sie an Rüben: selbst gewonnenen	mit gekauften zusammen	Betrag der entrichteten Steuer	Aus den versteuerten Rüben sind gewonnen an Füllmasse (eingekochtem krystallisirbarem Saft) netto	Aus der Füllmasse sind erzielt worden: Rohzucker aller Produkte	Saftmelis	Melasse	Der Saftmelis nach dem Verhältniss von 100 zu 125 auf Rohzucker aller Produkte reducirt, gibt zusammen Rohzucker aller Produkte
100 Kilgr.	100 Kilgr.	Mark	100 Kilogr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilogr.
—	530 990	849 584	68 766	50 599	1 270	10 830	([2] 52 186
582 438	3 720 261	5 952 418	508 252	356 448	25 798	84 006	([3] 388 696
22 575	92 905	148 648	11 339	8 442	—	2 465	8 442
618 770	2 109 690	3 375 504	281 360	181 606	27 794	56 327	([4] 216 648
136 076	1 011 646	1 618 634	152 858	98 701	4 142	22 257	([5] 103 879
292 520	4 367 198	6 987 516	589 905	435 148	16 750	105 573	([6] 456 085
15 035	176 842	282 948	20 743	14 413	—	5 544	14 413
1 577 505	12 668 405	20 269 449	1 651 992	1 118 991	115 290	293 563	([7] 1 263 104
41 568	62 353	99 764	7 465	5 571	—	1 679	5 571
19 695 877	31 741 713	50 786 741	4 427 658	3 311 601	88 038	746 025	([8] 3 421 648
230 722	513 444	821 510	70 534	56 347	—	11 096	56 347
378 437	599 495	959 192	73 982	54 384	—	13 290	54 384
6 061 993	9 005 605	14 408 967	1 266 433	999 704	—	227 984	([9] 999 704
639 598	817 015	1 307 224	103 039	85 162	—	16 481	85 162
413 425	662 690	1 060 304	83 300	62 547	—	20 392	62 547
12 601	136 095	217 752	17 747	14 465	—	1 247	14 465
144 560	3 412 714	5 460 343	461 509	357 160	—	65 153	([10] 357 160
91 779	468 195	749 112	57 294	42 891	—	10 935	42 091
30 771 921	71 160 866	113 857 386	9 739 588	7 168 398	279 082	1 672 977	([11] 7 517 250
30 863 700	71 629 061	114 606 498	9 796 882	7 211 289	279 082	1 683 912	7 560 141

Pressens, Macerirens oder Ausschleuderns gewinnen (wo sie fehlen ist die Reihe nicht gewiesenen Rübenmengen und der im Laufe des Betriebsjahres gewonnenen Melasse sind aus anderen Fabriken angekaufter Melasse mitverarbeitet worden: 2) in Ostpreussen 10 000 (100 Kilogrm.), 5) in Pommern 11 044 (100 Kilogrm.), 6) in Posen 39 884 weiteren 6 Fabriken, welche derartige Melasse gleichfalls entzuckert haben, keine 103 963 (100 Kilogrm.), 10) in Rheinland 22 806 (100 Kilogrm.) und 11) zusammen in Schlesien mit rund 75 000 (100 Kilogrm.) derartiger Melasse in Rechnung gestellt in dem Vorjahre.

Verwaltungsbezirke		Die Rübenzucker-							
		Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben:		Von den Fabriken gewannen aus den zerkleinerten Rüben den Saft mittels				In dem
			Zahl	mit zusammen Pferdekräften	Pressverfahrens	Maceration	Ausschleuderns	Diffusion	hielten sie 12stündige Arbeitsschichten (Zahl)
Bayern	b.	2	13	161	—	—	—	2	474
Sachsen	b.	2	22	490	—	—	—	2	338
Württemberg	b.	5	(2 52	649	—	—	—	5	1 072
Baden[7])	b.	1	8	150	—	—	—	1	306
Hessen	b.	1	11	190	—	—	—	1	200
Mecklenburg	b.	4	41	602	—	—	—	4	942
Thüringen einschliessl. der Grossh. Sächs. Aemter Allstedt u. Oldisleben	b.	6	67	904	—	—	—	6	1 414
Braunschweig	a.	1	11	114	—	1	—	—	327
	b.	29	243	2672	—	—	—	29	6 720
Anhalt	a.	1	6	56	1	—	—	—	266
	b.	30	289	2918	—	—	—	30	6 841
Luxemburg	b.	2	14	118	—	—	—	2	250
Zusammen	a.	8	66	588	6	1	1	—	1 969
	b.	368	3649	45 570	—	—	—	368	87 987
	Summe	376	3715	46 158	6	1	1	368	89 956
Die Statistik des Vorjahres weist nach	a.	15	112	998	12	2	1	—	3 968
	b.	343	3253	39 517	—	—	—	343	90 848
	Summe	358	3365	40 515	12	2	1	343	94 816
Mithin in 1883/84 mehr	a.	—	—	—	—	—	—	—	—
	b.	25	396	6 053	—	—	—	25	—
	Summe	18	350	5 643	—	—	—	25	—
Mithin in 1883/84 weniger	a.	7	46	410	6	1	—	—	1 999
	b.	—	—	—	—	—	—	—	2 861
	Summe	—	—	—	6	1	—	—	4 860

2) Darunter eine Turbine mit 25 Pferdekräften. — Ausser den nachgewiesenen angegebenen Zuckerprodukte an aus den Vorjahren stammender oder aus anderen Fabriken 4) in Braunschweig 45 000 (100 Kilogrm.), 5) in Anhalt 25 693 (100 Kilogrm.), 6) im jahre. 7) Da diese Fabrik die aus den versteuerten Rüben gewonnene wie auch von arbeitet, so sind die Ergebnisse der Melasse-Entzuckerung (die nicht mitgetheilt worden war irrthümlich angenommen worden, dass die Melasse-Entzuckerung in Verbindung mi Zuckermenge (welche angegeben worden war) mit aufgenommen worden. Dementsprechend Melasse-Entzuckerung mit umfassenden Zahlen zu setzen: Füllmasse 38 016 (100 Kilogrm.) sich a. a. O. die Summe für das Reich in der Weise, wie sie oben zur Vergleichung

abriken:								
triebsjahre 1883/84		Betrag der entrichteten Steuer	Aus den versteuerten Rüben sind gewonnen an Füllmasse (eingekochtem krystallisirbarem Saft)	Aus der Füllmasse sind erzielt worden:			Der Saftmelis nach dem Verhältniss von 100 zu 125 auf Rohzucker reducirt, ergibt zusammen Rohzucker aller Produkte
verarbeiteten sie an Rüben				Rohzucker aller Produkte	Saftmelis	Melasse	
lbst gewonnenen	mit gekauften zusammen		netto				
0 Kilgr.	100 Kilgr.	Mark	100 Kilogr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilogr.
102 502	413 350	661 360	57 443	38 402	—	14 118	38 402
267 040	372 235	595 576	44 209	35 008	—	9 509	35 008
247 427	1 093 498	1 749 597	144 999	107 906	—	36 449	(3 107 906
77 946	351 170	561 872	47 785	36 737	—	9 694	36 737
144 041	220 691	353 105	26 335	20 822	—	6 500	20 822
705 865	1 188 094	1 900 950	151 823	123 089	—	24 037	123 089
805 075	1 532 784	2 452 455	230 076	170 811	50	28 929	170 873
189 600	189 600	303 360	25 823	20 658	—	2 000	20 658
364 323	6 862 962	10 980 740	920 962	727 835	—	135 508	(4 727 835
47 240	47 240	75 584	6 504	4 801	—	1 000	4 801
162 073	5 142 820	8 228 511	699 391	541 468	—	124 919	(5 541 468
73 807	137 798	220 476	16 562	13 353	—	3 206	13 353
328 619	705 035	1 128 056	89 621	68 350	—	13 935	68 350
722 020	88 476 268	141 562 028	12 079 173	8 983 829	279 132	2 065 846	(6 9 332 743
050 639	89 181 303	142 690 084	12 168 794	9 052 179	279 132	2 079 781	9 401 093
894 962	1 494 902	2 391 843	168 034	113 647	10 675	34 627	126 990
591 355	85 976 635	137 562 605	(7 10 767 522	(7 7 877 254	252 568	1 928 420	(7 8 192 963
486 317	87 471 537	139 954 448	10 935 556	7 999 901	263 243	1 963 047	8 319 953
—	—	—	—	—	—	—	—
—	2 499 633	3 999 423	1 311 651	1 106 575	26 564	137 426	1 139 780
—	1 709 766	2 735 636	1 233 238	1 061 278	15 889	116 734	1 081 140
566 343	789 867	1 263 787	78 413	45 297	10 675	20 692	58 640
869 335	—	—	—	—	—	—	—
435 678	—	—	—	—	—	—	—

benmengen und der im Laufe des Jahres erzeugten Melasse sind zur Herstellung der
gekaufter Melasse mitverarbeitet worden: 3) in Württemberg 11 520 (100 Kilogrm.),
nzen Zollgebiet rund 742 000 (100 Kilogrm.) gegen 698 050 (100 Kilogrm.) in dem Vor-
leren Fabriken bezogene Melasse in einer besonderen Anstalt direkt auf Raffinade ver-
d) nicht hierunter enthalten. Bei Aufstellung der vorjährigen Rübenzucker-Statistik
Rübenverarbeitung betrieben werde, und deshalb die aus der Melasse gewonnene
in der Rübenzucker-Statistik für 1882/83 neben Baden statt der die Resultate der
hzucker 28 497 (100 Kilogrm.) und Saftmelis 28 497 (100 Kilogrm.). Ferner ändert
gegeben ist.

Darnach haben sich die Betriebsresultate in folgender Weise gestaltet:

Verwaltungsbezirke		Auf 1 Hektar wurden Rüben geerntet netto 100Kg.	An Rüben wurden in jeder 12stündigen Arbeitsschicht durchschnittlich verarbeitet 100Kg.	Aus 100 Kilogrm. versteuerten Rüben wurden gewonnen: Füllmasse Kilgr.	Rohzucker aller Produkte Kilgr.	Melasse Kilgr.	Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden erzielt: Rohzucker aller Produkte Kilgr.	Melasse Kilgr.	Zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rübenzucker sind an Rüben erfordert worden 100Kilgr.
Preussen.									
Prov. Ostpreussen .	b.	—	1071	12,95	9,83	2,04	75,89	15,75	10,17
Prov. Westpreussen .	b.	252	1238	13,66	10,45	2,26	76,48	16,53	9,57
Prov. Brandenburg .	a.	323	259	12,20	9,09	2,65	74,45	21,74	11,01
	b.	303	753	13,34	10,25	2,67	76,89	20,02	9,75
Prov. Pommern . .	b.	243	958	15,11	10,27	2,20	67,96	14,56	9,74
Prov. Posen . . .	b.	203	1633	13,51	10,44	2,42	77,31	17,90	9,58
Prov. Schlesien . .	a.	259	297	11,73	8,15	3,13	69,48	26,73	12,27
	b.	230	994	13,04	9,97	2,32	76,46	17,77	10,03
Prov. Sachsen . .	a.	361	259	11,97	8,94	2,69	74,63	22,49	11,19
	b.	297	927	13,95	10,78	2,35	77,28	16,85	9,28
Dazu die Schwarzburg. Unterherrschaften	b.	294	804	13,74	10,98	2,16	79,89	15,73	9,11
Prov. Schlesw.-Holst.	b.	290	1106	12,34	9,07	2,22	73,51	17,96	11,02
Prov. Hannover . .	b.	336	1180	14,96	11,10	2,53	78,94	18,00	9,01
Prov. Westfalen . .	b.	321	1205	12,61	10,42	2,02	82,65	15,99	9,59
Prov. Hessen-Nassau	b.	304	1139	12,57	9,44	3,08	75,09	24,48	10,60
Prov. Rheinland . .	a.	307	752	13,04	10,63	0,91	81,51	7,03	9,41
	b.	314	1455	13,52	10,46	1,91	77,39	14,12	9,56
Durchschnitt von Preussen	a.	323	340	12,24	9,16	2,34	74,86	19,09	10,92
	b.	297	1025	13,69	10,56	2,35	77,18	17,18	9,47
	Ueberhaupt	297	1012	13,68	10,55	2,35	77,16	17,19	9,48

Darnach haben sich die Betriebsresultate in folgender Weise gestaltet:

Verwaltungsbezirke		Auf 1 Hektar wurden Rüben geerntet netto 100Kg.	An Rüben wurden in jeder 12stündigen Arbeitsschicht durchschnittlich verarbeitet 100Kg.	Aus 100 Kilogrm. versteuerter Rüben wurden gewonnen: Füllmasse Kilgr.	Rohzucker aller Produkte Kilgr.	Melasse Kilgr.	Aus 100 Kilogrm. Füllmasse wurden erzielt: Rohzucker aller Produkte Kilgr.	Melasse Kilgr.	Zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rübenzucker sind an Rüben erfordert worden 100Kilgr.
Bayern	b.	233	872	13,90	9,29	3,42	66,85	24,58	10,76
Sachsen	b.	251	1101	11,88	9,41	2,55	79,19	21,51	10,63
Württemberg	b.	271	1020	13,26	9,87	3,33	74,42	25,14	10,13
Baden	b.	273	1148	13,61	10,46	2,76	76,88	20,29	9,56
Hessen	b.	320	1103	11,93	9,43	2,95	79,07	24,68	10,60
Mecklenburg	b.	303	1261	12,78	10,36	2,02	81,07	15,83	9,65
Thüringen einschliessl. Allstedt u. Oldisleben	b.	256	1084	15,01	11,15	1,89	74,27	12,57	8,97
Braunschweig	a.	347	580	13,62	10,90	1,05	80,00	7,75	9,18
	b.	340	1021	13,42	10,61	1,97	79,03	14,71	9,43
Anhalt	a.	271	178	13,77	10,16	2,12	73,82	15,38	9,84
	b.	272	752	13,60	10,53	2,43	77,42	17,86	9,50
Luxemburg	b.	259	551	12,02	9,69	2,33	80,62	19,36	10,32
Durchschnitt vom ganzen Zollgebiet	a.	327	358	12,71	9,69	1,98	76,27	15,55	10,32
	b.	298	1006	13,65	10,55	2,33	77,26	17,10	9,48
	Ueberhaupt	299	991	13,65	10,54	2,33	77,25	17,09	9,49
Die Statistik des Vorjahrs weist nach	a.	361	377	11,24	8,49	2,32	75,75	20,61	11,77
	b.	344	946	12,52	9,53	2,24	76,09	17,91	10,49
	Ueberhaupt	344	923	12,50	9,51	2,24	76,08	17,95	10,51
Mithin im Betriebsjahre 1883 84 mehr	a.	—	—	1,47	1,20	—	0,70	—	—
	b.	—	60	1,13	1,02	0,09	1,17	—	—
	Ueberh.	—	68	1,15	1,03	0,09	1,17	—	—
weniger	a.	34	19	—	—	0,34	—	5,06	1,45
	b.	46	—	—	—	—	—	0,81	1,01
	Ueberh.	45	—	—	—	—	—	0,86	1,02

Ein- und Ausfuhr von Zucker, sowie erhobener Zollbetrag nach Ländern der Herkunft und Bestimmung.

Land der Herkunft und Bestimmung	Einfuhr.								Ausfuhr.						
	Raffinirter Zucker aller Art (Nr. 470 des stat. W.-V.) 100 Kilogr.	Rohzucker von Nr. 19 des holl. Standard und darüber (Nr. 471 des stat. W.-V.) 100 Kgr.	Rohzucker unter Nr. 19 des holl. Standard (Nr. 472 des stat. W.-V.) 100 Kilogr.	Syrup (Nr. 456 des stat. W.-V.) 100 Kilogr.	Melasse mit Ausnahme der unter Nr. 457b genannten (Nr. 457a des W.-V.) 100 Kgr.	Melasse unter Controle der Verwendung zur Branntweinbereit. (Nr. 457b des stat. W.-V.) 100 Kgr.	Traubenzucker, Glycose, Stärkezucker, Stärkesyrup, Kartoffelsyrup (Nr. 458 des stat. W.-V.) 100K.	Erhobener Zollbetrag Mark	Candiszucker und Zucker in weissen, vollen, harten Broden (Nr. 470 des stat. W.-V.) 100 Kilogr.	Aller übrige harte Zucker, sowie alle weissen, trockenen Zucker in Krystall-, Krümel- und Mehlform von mindestens 98 Proc. Polarisation (Nr. 471 des stat. W.-V.) 100 Kgr.	Rohzucker von mindestens 88 Proc. Polarisation (Nr. 472 des stat. W.-V.) 100 Kgr.	Zucker, für welchen Ausfuhr-Vergütung nicht gewährt ist (Nr. 473 des stat. W.-V.) 100 Kgr.	Syrup (Nr. 456 des stat. W.-V.) 100 Kgr.	Melasse (Nr. 457 des stat. W.-V.) 100 Kilogr.	Traubenzucker, Glycose, Stärkezucker, Stärkesyrup, Kartoffelsyrup (Nr. 458 des stat. W.-V.) 100 Kilogr.
Bremen	700	42	108	733	11	—	—	35 909	40 658	10 277	182	—	101	—	236
Hamburg-Altona	4 974	10	806	16 552	15	—	15	417 265	229 881	110 826	194 734	62	764	24 841	170 282
Dänemark	24	8	230	861	—	—	—	19 377	11 282	2 799	6 863	81	388	—	1 524
Norwegen	—	—	—	0,3	—	—	—	4	10 394	261	1 500	—	126	—	44

Schweden	1	—	—	—	1	—	—	57	111 360	15 154	74 540	2	285	306	754
Russland	13	—	1	3	—	1608	—	152	65 853	1 970	1 098	34	189	—	46
Oesterreich-Ungarn	14	—	413	19	—	87	—	10 642	—	4	5 400	2	136	99	17
Schweiz	110	—	44	3	—	—	1	4 233	82 617	6 742	908	37	423	1 066	2 061
Frankreich	5 191	2	495	212	920	—	—	184 638	9 023	2 533	102 212	16	1	136 170	4
Belgien	172	—	154	—	5	—	—	8 925	51 557	530	20 438	163	2187	58 432	—
Niederlande	4 197	27	8 972	205	—	—	—	345 116	7 876	2 345	626 185	195	161	27 064	7 468
Grossbritannien	68	3	5 335	12 253	—	—	2	313 964	1 875	136 100	3 786 507	—	325	2 217	19 106
Spanien	1	—	—	—	—	—	—	22	2 206	4 258	—	—	—	—	192
Portugal	—	—	—	—	—	—	—	—	2 680	472	247	—	—	—	—
Italien	0,1	—	—	0,1	—	—	—	5	—	3 808	20 787	—	2	67	37
Rumänien	—	—	—	—	—	—	—	—	88	5	—	—	—	—	289
Afrika (ausser Egypten)	0,2	—	—	—	—	—	—	5	25	15	—	—	—	—	—
Ostindische Inseln	1	—	124	—	—	—	—	3 023	—	—	—	—	—	—	—
Britisch-Nordamerika	—	—	—	—	—	—	—	—	345	—	—	—	—	—	—
Vereinigte Staaten v. Amerika	1	2	1	394	—	—	—	6 015	—	—	70 154	—	16	—	1168
Westind. Archipel	—	—	2 072	—	—	—	—	49 737	—	—	—	—	—	—	—
Brasilien	—	—	—	2	—	—	—	35	280	—	—	—	—	—	—
Argentin. Republik	—	—	—	—	—	—	—	—	11 047	—	—	—	—	—	—
Chile	—	—	—	—	—	—	—	—	3 227	—	—	—	—	—	—
Südamerika (ausser Chile und Peru)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	336	—	—	—	—	—
Deutsche Zollausschlüsse	8	—	1	27	—	—	—	680	189	—	—	—	15	—	—
Uebrige Länder	3	3	4	—	—	—	—	261	—	6	6	—	—	—	—
Seewärts	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75	—	5	—	—	—
Nicht ermittelt	1	1	3	—	—	—	—	116	6	163	—	—	—	—	—
Summe	15 479	98	18 763	31 264	952	1695	18	1 400 481	642 469	298 679	4 911 761	597	5119	250 262	203 228

Die für Zucker gezahlten Ausfuhrvergütungen.

Verwaltungsbezirke	Gegen Rückvergütung ausgeführte oder zur Niederlage gebrachte Menge in 100 Kilogrm. netto [2])						Bezahlte Ausfuhr-vergütung
	Kandis u. s. w. Zucker zum Satz von		Anderer harter Zucker zum Satz von		Rohzucker zum Preise von		zusammen
	23 Mark	22,20 Mark	21,60 Mark	20,80 Mark	18,80 Mark	18 Mark	Mark
Preussen	261 983	139 053	93 342	137 321	1 190 456	2 886 220	88 317 277
Bayern	37 646	16 941	86	21	7 493	17 089	1 692 683
Sachsen	392	98	227	—	—	—	16 095
Württemberg	—	—	—	—	500	200	13 000
Baden	2 374	6 085	540	50	700	6 197	327 094
Mecklenburg	19	—	2	—	2	—	507
Braunschweig	40 399	26 582	4 097	2 862	3 048	52 552	2 670 534
Anhalt	—	—	700	1 141	65 995	95 242	2 993 898
Lübeck	64	28	493	194	106	21	19 127
Luxemburg	—	—	—	—	2 312	11 587	252 034
Hauptsumme	342 877	188 787	99 487	141 589	1 270 612	3 069 108	96 302 249
	531 664		241 076		4 339 720		
Dagegen in 1882/82	429 007		181 803		[3]) 3 223 609		[3]) 74 397 666
Mithin in 1883/84 mehr	102 657		59 273		1 116 111		21 904 583

1) Die Vergütungssätze für ausgeführten Zucker sind durch Gesetz vom 7. Juli 1883 für die Zeit vom 1. September 1883 ab bis vorläufig zum 1. August 1885 je um 80 Pfennig für 100 Kilogrm. netto herabgesetzt.

2) Diese Mengen stimmen mit den vorigen verzeichneten nicht überein, weil in vorstehender Uebersicht diejenigen Mengen angeschrieben sind, für welche im Laufe des Betriebsjahres Ausfuhrvergütungen bezahlt wurden, in den beiden vorhergehenden Uebersichten dagegen diejenigen Mengen, welche mit dem Anspruche auf Ausfuhrvergütung wirklich ausgegangen sind.

3) Die Abweichung der Angaben für das Vorjahr ist durch nachträgliche Berichtigungen hervorgerufen.

für die Zeit vom 1. August 1883 bis 31. Juli 1884.

Verwaltungsbezirke	Produktion an Rübenzucker auf Rohzucker reducirt	Einfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt [1])	Ausfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt [1])	Nach Abzug der Ap. 5 von Ap. 4 bleiben für den inländischen Verbrauch	Abgabenertrag: Rübenzuckersteuer	Abgabenertrag: Eingangszoll vom Zucker	Abgabenertrag: Ausfuhrvergütungen [2])	Netto-Einnahme
	100 Kilogr.	100 Kilogr.	100 Kilogr.	100 Kilogr.	Mark	Mark	Mark	Mark
Preussen	7 560 141	28 467	5 747 498	1 841 110	114 606 798	748 941	88 317 277	27 038 202
Bayern	38 402	2 688	5 663	35 427	661 360	70 351	1 692 683	— 960 972
Sachsen	35 008	3 034	—	38 042	595 576	81 269	16 095	660 750
Württemberg	107 906	112	1 137	106 881	1 749 597	3 010	13 000	1 739 607
Baden	36 737	1 589	53 616	— 15 290	561 872	39 861	327 094	274 639
Hessen	20 822	8 321	—	29 153	353 105	202 498	—	555 603
Mecklenburg	123 089	572	42	123 619	1 900 950	15 573	507	1 916 016
Thüringen	170 873	254	—	171 127	2 452 455	6 920	—	2 459 375
Oldenburg	—	118	2 024	— 1 906	—	3 219	—	3 219
Braunschweig	748 493	608	—	749 101	11 284 100	16 597	2 670 534	8 630 163
Anhalt	546 269	51	—	546 320	8 304 095	1 332	2 993 898	5 311 529
Lübeck	—	1 588	73 845	— 72 257	—	40 738	19 127	21 611
Elsass-Lothringen	—	6 348	64 300	— 57 952	—	170 108	—	170 108
Luxemburg	13 353	1	10 019	3 335	220 476	25	252 034	— 31 534
Hauptsumme für 1883/84	9 401 093	53 761	5 958 144	3 496 710	142 690 084	1 400 481	69 302 249	47 788 316
1882/83	8 319 953	66 012	4 725 514	3 660 451	139 954 448	1 730 108	74 397 666	67 286 890
mithin 1883/84 mehr	1 081 140	—	1 232 630	—	2 753 636	—	21 904 583	19 498 574
weniger	—	12 251	—	163 741	—	329 627	—	—

1) Bei der Reduction der Zuckerfabrikate auf Rohzucker sind folgende Verhältnisszahlen zu Grunde gelegt: 100 Kilogrm. Rohzucker = 100 Kilogrm. Rübenzucker = 90 Kilogrm. raffinirtem Zucker, Kandis-, anderem harten Zucker oder Zucker ohne Ausfuhrvergütung = 182 Kilogrm. Syrup. In den obigen Zahlen ist lediglich die Einfuhr von Syrup und (verzollter) Rohrzuckermelasse berücksichtigt, von denen anzunehmen ist, dass sie als Zuckeräquivalent zum direkten Consum gelangen. Die Ausfuhr von Melasse und Syrup ist gar nicht in Anrechnung gebracht, da angenommen werden darf, dass die entsprechenden Mengen mit geringen Ausnahmen Nebenerzeugnisse der Rübenzuckerfabrikation sind, deren Produktion in obiger Zusammenstellung ausser Betracht geblieben ist.

2) Diese Beträge stimmen mit den unter Ausfuhr verzeichneten Mengen, auch abgesehen von den in den letzteren enthaltenen, ohne Anspruch auf Ausfuhrvergütung ausgegangenen Zuckermengen, nicht überein, da lediglich die im Laufe des Jahres bezahlten Ausfuhrvergütungen angegeben sind, die Bezahlung derselben aber erst mehrere Monate später erfolgt, als die Ausfuhr stattgefunden hat.

Nachweisung der im Betrieb gewesenen Zuckerraffinerien und des in denselben verarbeiteten Rohzuckers.

Verwaltungsbezirke	Zahl der Zucker-Raffinerien	Menge des verarbeiteten Rohzuckers		
		Colonial-zucker 100 Kilogr.	Rüben-zucker 100 Kilogrm.	Zusammen 100 Kilogrm.
Preussen.				
Prov. Westpreussen . .	1	—	14 553	14 553
„ Brandenburg . .	4	—	99 384	99 384
„ Pommern . . .	1	—	165 366	165 366
„ Schlesien . . .	3	—	125 946	125 946
„ Sachsen . . .	11	100	961 050	961 150
„ Schleswig-Holstein	4	—	215 204	215 204
„ Hannover . . .	3	—	40 675	40 675
„ Westfalen . . .	2	—	10 500	10 500
„ Rheinland . . .	9	—	508 120	508 120
Zusammen Preussen	38	100	2 140 798	2 140 988
Bayern	3	—	459 562	459 562
Sachsen	1	—	14 175	14 200
Württemberg	4	—	84 422	84 422
Baden	2	—	124 360	124 360
Braunschweig	6	25	270 369	270 619
Anhalt	3	—	132 975	132 975
Hauptsumme	[1]) 57	125	2 326 991	3 227 036
1882/83	58	220	2 969 532	2 969 752

1) Ausserdem 2 Raffinerien, welche nur Melasse verarbeiteten, die eine (Thüringen) mittels des Strontianitverfahrens, die andere (Württemberg) mittels Osmoseverfahrens (vgl. J. 1883. 818).

Durchschnittspreise von Zucker und Melasse (vgl. J. 1883. 819).

Nach den Ermittelungen der Handelscorporationen	Aug. 1883	Sept. 1883	Oct. 1883	Nov. 1883	Dec. 1883	Jan. 1884	Febr. 1884	März 1884	April 1884	Mai 1884	Juni 1884	Juli 1884	Durchschnittl. 1883/84	Durchschnittl. im gl. Zeitr. 1882/83
	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark
Rohzucker[2]) — 100 Kilogrm.														
Braunschweig; Korn-, Basis 96 Proc. Polarisation	62,00	59,80	57,74	56,80	55,45	54,10	53,50	53,00	50,18	49,15	49,26	[1]) 47,20	54,02	61,08
Halle a/S.; 96 Proc. Polaris.	61,70	59,60	57,60	56,40	54,70	53,90	53,40	52,60	50,15	49,00	48,95	47,10	53,76	61,00
Hamburg; Manilla, gedeckt	41,00	41,00	41,00	41,00	41,00	38,38	37,50	37,20	35,50	34,00	32,50	32,00	37,67	41,59
Köln; heller Korn- von 96 Proc. Polarisation	64,36	62,35	60,28	58,70	57,10	56,16	55,70	55,30	52,28	51,50	51,45	49,40	56,22	63,56
Magdeburg; I. Produkt, Korn-, 96 Proc. Polarisat.	61,58	59,60	57,60	56,38	54,75	54,00	53,56	52,52	50,07	48,76	49,07	47,10	53,75	61,38
Stettin; 96 Proc. Polarisat.	—	58,80	57,00	55,80	54,40	53,20	51,60	52,00	48,00	50,00	47,60	47,20	52,33	61,86
Raffinade[3]) — 100 Kilogrm.														
Braunschweig; ff. Melis (Brod)	77,50	76,50	75,26	73,12	72,25	70,10	67,75	67,40	65,50	63,00	62,88	61,50	69,40	78,18
Halle a/S.; fein (Brod)	—	—	74,25	72,95	71,50	69,75	68,60	67,75	65,00	63,10	63,50	62,50	67,89	78,12
Hamburg; indische Nr. 1	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	74,00	74,00	74,00	74,00	74,00	73,00	73,00	74,25	75,84
Köln; mit kleinen Etiquets	77,90	76,83	75,10	72,62	71,12	69,00	68,50	67,75	64,70	62,87	62,62	62,70	69,31	79,22
Magdeburg; ff. Melis (Brod)	76,00	75,38	73,51	71,85	70,75	69,15	67,05	66,62	64,50	62,25	62,44	62,00	68,44	76,81
Stettin; Ia. Brod	79,00	79,00	77,10	76,00	75,00	74,00	74,00	73,00	—	70,00	70,00	68,00	74,09	83,75
Melasse — 100 Kilogrm.														
Braunschweig; unosmosirt, 43° Bé., ohne Tonne	10,00	9,00	9,14	8,85	7,60	7,80	6,95	6,98	7,08	7,16	7,20	7,14	7,91	9,98

1) Am 29. Januar 1885 war der Preis auf 40,60 Mark gesunken!

2) Braunschweig, Halle, Köln, Magdeburg, Stettin ohne Sack, netto Tara, 3 Monat.; Hamburg mit Sack 12 Proc. Tara (1 Proc. Gutgewicht) mit 1 Proc. Decort gegen baar.

3) Braunschweig, Halle, Magdeburg, Stettin ohne Fass, Papier für Zucker, 3 Monat.; Köln ohne Fass; Papier für Zucker, 2 Monat; Hamburg ohne Fass, Papier für Zucker mit 1 Proc. Decort gegen baar.

Die Ergebnisse der Betriebsjahre 1871/72 bis 1883/84 [1].

Zahl, Einrichtung und Arbeitszeit der Zuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets, Gewinnung und Verarbeitung des Rohmaterials.

Betriebs-jahre	Zahl der im Betrieb gewesenen Fabriken	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: Zahl	In denselben wurden Dampfmaschinen betrieben: mit zusammen Pferdekräften	Von den Fabriken gewannen den Saft mittels Diffusion	Von den Fabriken gewannen den Saft mittels anderer Verfahren	An Rüben wurden verarbeitet in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken 100 Kilogrm.	An Rüben wurden verarbeitet in den übrigen Fabriken 100 Kilogrm.	An Rüben wurden verarbeitet zusammen 100 Kilogrm.	Auf 1 Hektar wurden Rüben gewonnen 100 Kilgr.	In einer 12stünd. Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet in den mit Diffus. arbeitenden Fabriken 100 Kg.	In einer 12stünd. Arbeitsschicht wurden Rüben verarbeitet in den übrigen Fabriken 100 Kg
1871/72	311	1921	18 162	52	259	3 634 736	18 874 446	22 509 182	204	349	
1872/73	324	2076	19 923	63	261	7 194 654	24 620 854	31 815 508	254	481	339
1873/74	337	2203	21 954	80	257	9 632 452	25 655 187	35 287 639	272	513	354
1874/75	333	2233	22 712	113	220	11 858 037	15 709 414	27 567 451	206	514	335
1875/76	332	2300	23 325	157	175	23 350 417	18 262 425	41 612 842	293	573	359
1876/77	328	2370	24 923	197	131	24 025 883	11 474 483	35 500 366	252	607	370
1877/78	329	2413	25 788	224	105	30 603 293	10 306 387	40 909 680	274	630	385
1878/79	324	2493	26 882	258	66	39 663 155	6 624 322	46 287 477	289	675	388
1879/80	328	2627	29 586	291	37	44 609 073	3 443 542	48 052 615	252	714	410
1880/81	333	2812	32 269	309	24	60 597 460	2 624 570	63 222 030	327	798	432
1881/82	343	3046	35 476	324	19	61 024 847	1 694 632	62 719 479	283	847	396
1882/83	358	3365	40 515	343	15	85 976 635	1 494 902	87 471 537	344	946	377
1883/84	376	3715	46 158	368	8	88 476 268	705 035	89 181 303	299	1006	358

1) Die Jahre 1871/72 bis 1879/80 umfassen je die Zeit vom 1. September bis 31. August, das Jahr 1880/81 die Zeit vom 1. September bis 31. Juli, die folgenden Jahre die Zeit vom 1. August bis 31. Juli.

Betriebsresultate der Zuckerfabriken des Deutschen Zollgebiets.

Jahre	Aus 100 Kilogrm. versteuerter Rüben wurden gewonnen						Zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rohzucker waren an Rüben erforderlich		
	Füllmasse		Rohzucker aller Produkte		Melasse				
	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	in den mit Diffusion arbeitenden Fabriken	in den übrigen Fabriken	im Ganzen
	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.	100 Kilogrm.
1872/73	11,90	11,61	8,39	8,21	3,18	2,79	11,92	12,18	12,11
1873/74	12,04	11,54	8,55	8,13	3,36	2,86	11,69	12,30	12,12
1874/75	13,68	13,10	9,59	9,08	3,72	3,40	10,43	11,01	10,75
1875/76	12,29	11,82	8,74	8,43	3,38	3,00	11,44	11,86	11,62
1876/77	11,57	11,11	8,23	7,56	3,24	2,91	12,14	12,53	12,27
1877/78	12,89	11,74	9,43	8,66	3,07	2,81	10,60	11,55	10,82
1878/79	12,57	11,73	9,28	8,78	2,92	2,71	10,78	11,40	10,86
1879/80	11,58	10,94	8,55	8,12	2,74	2,57	11,69	12,32	11,74
1880/81	11,73	10,80	8,82	8,20	2,62	2,29	11,34	12,19	11,37
1881/82	12,37	11,40	9,58	8,98	2,41	2,10	10,44	11,13	10,46
1882/83	12,52	11,24	9,53	8,49	2,24	2,32	10,49	11,77	10,51
1883/84	13,65	12,71	10,55	9,69	2,33	1,98	9,48	10,32	9,49

Jahre	Produktion von Rohzucker	Einfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt	Ausfuhr von Zucker auf Rohzucker reducirt	Verbrauch überhaupt	Verbrauch auf den Kopf der jeweiligen Bevölkerung	Abgabenertrag: Rübenzuckersteuer Sollertrag	Abgabenertrag: Eingangszoll vom Zucker Sollertrag	Abgabenertrag: Ausfuhrvergütungen [1]) Sollertrag	Abgabenertrag: Nettoertrag [1])	Abgabenertrag: auf den Kopf der jeweiligen Bevölkerung
	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	Kilogrm.	Mark	Mark	Mark	Mark	Mark
1871/72	1 864 419	496 332	142 757	2 217 994	5,5	36 014 691	12 498 225	3 875 916	44 637 000	1,11
1872/73	2 625 511	270 852	179 382	2 716 981	6,6	50 904 813	7 127 469	3 201 150	54 831 132	1,33
1873/74	2 910 407	289 530	216 550	2 983 387	7,2	56 460 222	7 778 976	3 595 569	60 643 629	1,46
1874/75	2 564 124	276 907	108 134	2 732 897	6,5	44 107 920	7 217 593	1 641 786	49 683 727	1,18
1875/76	3 580 482	212 532	561 209	3 231 805	7,6	66 580 546	5 672 131	8 888 608	63 364 069	1,49
1876/77	2 894 227	125 060	603 538	2 415 749	5,6	56 800 570	3 353 926	11 389 541	48 764 955	1,14
1877/78	3 780 091	88 830	967 785	2 901 136	6,7	65 455 491	2 369 082	17 855 173	49 969 400	1,15
1878/79	4 261 551	79 710	1 380 768	2 960 493	6,7	74 059 961	2 111 772	25 359 970	50 811 763	1,16
1879/80	4 094 152	65 842	1 344 857	2 815 137	6,3	76 875 459	1 729 536	24 141 395	54 463 600	1,23
1880/81	5 559 151	56 073	2 839 039	2 776 185	6,8	101 163 969	1 480 967	56 547 988	46 096 948	1,12
1881/82	5 997 222	57 330	3 144 103	2 910 479	6,4	100 351 163	1 518 056	43 412 561	58 456 658	1,29
1882/83	8 319 953	66 012	4 725 514	3 660 451	8,1	139 954 448	1 730 108	74 397 666	67 286 890	1,49
1883/84	9 401 093	53 761	5 958 144	3 496 710	7,7	142 690 084	1 400 481	96 302 249	47 788 316	1,05

1) Während unter Eingangszoll die Sollerträge, also die den versteuerten Rüben-, bezw. den verzollten Zuckermengen entsprechenden Beträge ohne Rücksicht darauf, ob sie baar bezahlt oder creditirt wurden, eingesetzt sind, mussten hier lediglich die im Laufe der betr. Jahre bezahlten Ausfuhrvergütungsbeträge aufgeführt werden, da die entsprechenden Sollbeträge nicht ermittelt sind. Bis zum Beginn des Jahres 1881/82 konnte die Bezahlung des Vergütungsbetrages schon im 3. Monate nach erfolgter Ausfuhr (bez. Niederlegung in eine öffentliche Niederlage) erfolgen; von da ab darf jedoch zufolge Bundesrathsbeschlusses vom 2. Juli 1881 die Bezahlung der Steuerrückvergütung nicht vor Ablauf des 6. Monats nach dem Monate der Ausfuhr (oder Niederlegung), bez., falls dieselbe in der Zeit vom 1. März bis Ende Juli stattfand, nicht vor dem 25. August erfolgen. Von dieser Verschiebung der Zahlungstermine rührt die Minderausgabe für Ausfuhrvergütungen im Jahr 1881/82 gegenüber dem Vorjahr.

Statt der bezahlten Ausfuhrvergütungen können auch diejenigen Vergütungsbeträge in Anrechnung gebracht werden, welche den mit Anspruch auf Ausfuhrvergütung wirklich ausgegangenen Mengen entsprechen. Auch diese stellen nicht die eigentlichen Sollbeträge vor, also diejenigen, welche im Laufe eines Jahres zur Ausbezahlung angefallen sind, kommen denselben jedoch näher. Eventuell würden sich die Zahlen in den letzten Spalten obiger Tabelle folgendermaassen stellen:

	1874/75 Mark	1875/76 Mark	1876/77 Mark	1877/78 Mark	1878/79 Mark	1879/80 Mark	1880/81 Mark	1881/82 Mark	1882/83 Mark	1883/84 Mark
Ausfuhrvergütungen	1 781 305	10 259 091	11 327 595	18 407 873	26 366 267	25 791 076	54 235 379	60 082 916	90 040 870	108 973 300
Nettoertrag der Abgaben . . .	49 544 208	61 993 586	48 826 901	49 416 700	49 805 466	52 813 919	48 409 557	41 836 303	51 643 686	35 117 265
Auf d. Kopf der jew. Bevölkerung	1,18	1,46	1,14	1,14	1,13	1,19	1,18	0,93	1,13	0,77

verarbeitet wird, und deshalb nur schätzungsweise ermittelt werden kann, wieviel von dem gewonnenen Endprodukt aus der verarbeiteten Melasse stammt (vgl. S. 803). Die Berechnung, wie viel Rüben zur Darstellung von 100 Kilogrm. Rohzucker erforderlich waren, kann daher ein genaues Resultat nicht ergeben. Da jedoch für die abgelaufene Betriebszeit ebenso, wie für das Vorjahr wenigstens genau angegeben werden kann, um welche Mengen von aus früheren Jahren stammender und zugekaufter Melasse es sich gehandelt hat, so würde sich erforderlichen Falls annähernd berechnen lassen, welcher Zuckergewinn auf die verarbeiteten Rüben und die im Laufe des Betriebsjahres erzielte Melasse entfällt. Für die Jahre von 1881/82 rückwärts konnte das gedachte Verfahren nur theilweise beobachtet werden, da für einige Direktivbezirke Angaben darüber nicht vorlagen, wieviel aus früheren Jahren stammender und zugekaufter Melasse entzuckert und welche Zuckermenge daraus gewonnen, letztere zum Theil überhaupt nicht angeschrieben worden war. Demnach ist die Zuckerproduktion des Betriebsjahres 1882/83 und 1883/84 vollständiger aufgenommen, als die der Vorjahre, was bei der Vergleichung zwar nicht erheblich in Betracht kommt, immerhin aber berücksichtigt werden muss. Bezüglich der Angaben über die aus der Füllmasse erzielten Melassemengen ist zu bemerken, dass, soweit Melasseentzuckerung in Frage kam, nur die Menge der nach Beendigung des Entzuckerungsverfahrens noch übrig gebliebenen nachgewiesen ist.

Folgende Erläuterungen sind den Angaben der Direktivbehörden entnommen. Die Rübenzuckerproduktion des deutschen Zollgebietes, welche schon in dem Betriebsjahre 1882/83 im Vergleiche zu dem Vorjahre eine gewaltige Zunahme erfahren hatte, ist 1883/84 noch weiter gestiegen, da wieder eine Anzahl von Zuckerfabriken neu in Betrieb gesetzt und ein Theil der älteren vergrössert worden war, ferner im Vergleiche zum Vorjahre die i. J. 1883 mit Rüben bepflanzte Fläche einen erheblich grösseren Umfang eingenommen hatte, und aus der von dieser Fläche geernteten Rübenmenge, trotzdem dieselbe gegen das Vorjahr verhältnissmässig nicht gross war, ganz bedeutende Zuckermengen gewonnen wurden. Die Rübenernten in diesen beiden Jahren standen nämlich, wie die Direktivbehörde für die Provinz Sachsen mittheilt, jede in ihrer Art bisher unerreicht da, diejenige des Jahres 1882 in Beziehung auf die grosse Menge, diejenige des Jahres 1883 bezüglich des ausserordentlichen Zuckerreichthums der geernteten Rüben. Das letztgedachte Ergebniss, welches beinahe aus allen Direktivbezirken bestätigt wird, soll dadurch herbeigeführt worden sein, dass während des ersten Theiles des Sommers anhaltende Trockenheit herrschte, wodurch das Wachsthum der Rüben zurückgehalten, aber die Zuckerbildung begünstigt wurde, also der Zuckergehalt derselben auf Kosten ihres Volumens gefördert worden ist. Im weiteren Verlaufe des Sommers und im Herbste scheint jedoch meist normalere Witterung geherrscht zu haben, welche, ohne die vorher erlangte gute Qualität der Rüben zu schädigen, dem weiteren Wachsthume derselben zu Statten kam. In Folge hiervon ist denn auch das quantitative Ergebniss der Rübenernte i. J. 1883 im allgemeinen noch ein mittelgutes geworden. — Bei der Bezahlung der vertragsmässig gelieferten Actienrüben soll übrigens neuerdings mehrfach eine Berechnungsweise in Aufnahme gekommen sein, durch welche den Actionären ein Antheil des Fabrikgewinnes schon in dem Rübenpreise

zugewendet wird. Der andere Theil des Rübenbedarfes wird im Wege des vertragsmässigen Ankaufes erworben, und zwar ist dieser Theil bei der gewaltigen Steigerung der Rübenzuckerproduktion in den letzten Jahren sehr rasch angewachsen. Auch für den Anbau und die Lieferung dieser sogenannten Kaufrüben werden von den Fabrikverwaltungen genaue Bestimmungen gestellt, die sich auf die Fruchtfolge, die Verwendung von geeignetem Rübensamen und bestimmten künstlichen Düngemitteln (Samen und Kunstdünger werden meist von den Fabriken selbst entweder unentgeltlich oder zu bestimmten Preisen abgegeben), Bearbeitung des Ackers, das Legen der Rübenkerne, Verziehen und Behacken der Pflanzen u. s. w. und schliesslich auf die Reinigung der Rüben vor der Ablieferung an die Fabrik beziehen und strenge überwacht werden. Im allgemeinen wurden in dem Betriebsjahre 1883/84 für die gelieferten Kaufrüben dieselben Preise bezahlt, wie im Vorjahre, nämlich 1,80 bis 2,60 Mark für 100 Kilogrm., wobei für die Bemessung des Kaufpreises die Zeit der Lieferung und die Entfernung von der Fabrik, besonders aber die Frage maassgebend waren, ob den Lieferanten ein grösserer oder geringerer Procentsatz (25 bis 50 Proc.) von Rübenschnitzeln und Abfällen zurückgereicht werden musste oder nicht. — Für die Verarbeitung der Rüben bildet das Diffusionsverfahren jetzt so sehr die Regel, dass andere Saftgewinnungsverfahren nur noch ganz ausnahmsweise zur Anwendung gelangen. Behufs der Reinigung des Rübensaftes sind im Betriebsjahre 1883/84 vielfach neuere Filtrirmethoden (Kiesfiltration, Rinnen- und Beutelfiltration u. s. w.) mit Erfolg angewendet worden, bei welchen eine Behandlung des Saftes mit Schwefligsäure stattfand. Die Frage, ob bei dieser Arbeit mit Schwefligsäure die Anwendung der Knochenkohle ganz entbehrlich sei, scheint noch nicht gelöst zu sein, da behauptet wird, dass lediglich die gute Beschaffenheit der Rüben in den letzten Jahren die Reinigung mit Schwefligsäure anstatt der Kohle zugelassen habe (S. 788). Ueber die Melasseentzuckerungsverfahren wird im allgemeinen bemerkt, dass die Entwickelung derselben durch die grosse Zuckerentwerthung gelitten habe. Von der Gesammtzahl der im Betriebe gewesenen Fabriken haben 184 neben der Rübenverarbeitung Melasse entzuckert (1882/83 191), darunter 115 (1882/83 124, 1881/82 135) mittels des Osmoseverfahrens. Dieses Verfahren wird in verschiedener Weise betrieben, indem es entweder einmal oder mehrmals hintereinander angewendet und entweder mit dem Ablaufsyrup vom zweiten oder dritten Produkt oder mit einer Mischung des Ablaufsyrupes vom ersten Produkt mit dem osmosirten Syrup vom zweiten Produkt vorgenommen wird. Ueber die dabei erzielte Ausbeute liegen in Bezug auf 30 von den gedachten 115 Fabriken Angaben vor, wonach dieselben aus 231 136 Doppelcentnern verarbeiteter Melasse 49 772 Doppelcentner oder 21,10 Proc. Rohzucker gezogen haben. Das Osmoseverfahren soll in dem letzten Jahre sich schlecht verlohnt haben, da die Zuckernachprodukte sehr schlecht bezahlt wurden, auch der Ablauf vom ersten und meist auch vom zweiten Produkt

bei der guten Beschaffenheit der Rübensäfte von selbst gut krystallisirte. — Mit Elutionsverfahren arbeiteten 46 Fabriken (1882/83 50, 1881/82 44), mit Substitutionsverfahren 13 (1882/83 8, 1881/82 4), mit Fällungsverfahren 4 (1882/83 3, 1881/82 3), mit Ausscheidungsverfahren 2 und mit Strontianitverfahren 4 (vgl. S. 816). Abgesehen von den letztgenannten 4 Fabriken ist während der abgelaufenen Betriebszeit noch in einigen Zuckerraffinerien, welche keine Rüben verarbeiten, mittels des Strontianitverfahrens aus der Melasse Zucker gewonnen worden; die Produktion dieser Fabriken konnte in der vorliegenden Statistik nicht berücksichtigt werden. Ueber die bei den vorgenannten Verfahren erzielten Zuckerausbeuten liegen Angaben vor, wonach in 8 Fabriken im Wege der Elution aus 167 369 D.-C. Melasse 57 831 D.-C. oder 34,55 Proc., in 4 Fabriken mittels der Substitution aus 44 020 D.-C. Melasse 13 567 D.-C. oder 30,82 Proc., in 1 Fabrik mittels des Ausscheidungsverfahrens aus 9650 D.-C. Melasse 3298 D.-C. oder 34,18 Proc., und in 2 Fabriken mittels des Strontianitverfahrens aus 50 968 D.-C. Melasse 20 560 D.-C. oder 40,34 Proc. Rohzucker dargestellt worden sein sollen. Wie bereits bemerkt, sind neben einem nicht näher ermittelten Theile der im Laufe des Jahres selbstgewonnenen Melasse von den Fabriken grössere Mengen, und zwar im ganzen 742 000 D.-C. solcher Melasse entzuckert worden, welche aus früheren Jahren stammte oder zugekauft wurde. Hiervon sind 162 903 D.-C. mittels der Osmose, 453 501 D.-C. mittels Elution, 60 347 D.-C. mittels des Substitutionsverfahrens, 30 101 D.-C. mittels des Strontianitverfahrens, 26 610 D.-C. mittels des Fällungsverfahrens und 8372 D.-C. mittels des Ausscheidungsverfahrens entzuckert worden. — Die Fabrikationsunkosten, d. h. die Gesammtausgaben für rohe Rüben, Steuer, Arbeitslöhne, Brenn- und sonstiges Betriebsmaterial, Zinsen des Anlagekapitales u. s. w., sollen, auf den Doppel-Centner der verarbeiteten Rüben berechnet, im Vergleiche zum Vorjahre zum Theil ein wenig niedriger sich gestellt, im Allgemeinen aber sich wenig verändert haben. Soweit Angaben darüber vorliegen, berechneten sich in den einzelnen Fabriken diese Kosten auf 4,50 bis 6,07 Mark für je 100 Kilogrm. der verarbeiteten Rüben (für das Vorjahr waren notirt 4,50 bis 6,18 Mark). — Ueber den Rückgang der Zuckerpreise während des abgelaufenen Betriebsjahres theilt die Direktivbehörde für Schlesien mit: „Waren schon im Vorjahre die Preise in Folge erheblicher Ueberproduktion gefallen, so drückte die letztjährige noch bedeutend grössere Produktion, welche sich bei der guten Qualität der Rüben sehr leicht voraussehen, ja ziffermässig berechnen liess, von Anfang an mit fortgesetzt steigender Wucht auf die Preise. Die Fabriken glaubten dem Sinken der Preise durch Zurückhalten ihrer Produkte vom Markte Einhalt thun zu können, aber auch dieses Mittel verfing nicht; vielmehr erlangten die Preise einen so niedrigen Standpunkt wie nie zuvor. Diese Deroute der Preise hat natürlich alle berechtigten Hoffnungen zerstört. Viele Fabriken haben noch jetzt (Anfang Oktober 1884) bedeutende

Mengen ihrer Fabrikate auf Lager, jedoch ohne Hoffnung, sie in absehbarer Zeit zu günstigen Preisen verwerthen zu können." — Auch aus anderen Direktivbezirken wird mitgetheilt, dass ein Theil der Fabriken am Schlusse des Betriebsjahres noch erhebliche Zuckermengen auf Lager gehabt habe. Da jedoch andere Fabriken bereits zu Anfang des Betriebsjahres für ihre Zuckerproduktion noch zu verhältnissmässig hohen Preisen Lieferungsverträge abgeschlossen haben sollen, auch der Ausfall der durch den Rückgang der Zuckerpreise hervorgerufen wurde, durch die ausserordentlich günstige Zuckerausbeute zum Theil gedeckt worden sei, so soll das finanzielle Ergebniss des Jahres für eine grössere Anzahl von Fabriken immerhin noch ein verhältnissmässig recht gutes gewesen sein.

Gebietstheile / Verwaltungsbezirke	Zahl der Rübenzucker-Fabriken	Menge der bis zum 1. Dezember verarbeiteten Rüben: selbstgebaute	gekaufte	zusammen	Daraus gewonnene Füllmasse	Muthmaassliches in dem Betriebsjahre noch zu verarbeitendes Rübenquantum	Zusammen
		Metercentner					
I. Preussen.							
Prov. Ostpreussen	3	—	305 255	305 255	48 143	110 000	415 255
- Westpreussen	18	288 124	2 326 589	2 614 713	394 981	1 748 000	4 362 713
- Brandenburg	14	465 489	1 009 284	1 474 773	211 948	903 805	2 378 578
- Pommern	8	121 091	766 803	887 894	123 223	865 060	1 752 954
- Posen	16	198 558	2 733 469	2 932 027	1) 441 794	1 879 245	4 811 272
- Schlesien	58	1 094 085	6 009 664	7 103 749	950 481	5 916 251	13 020 000
- Sachsen mit den Fürstl. Schwarzburg. Unterherrschaften	133	9 727 775	9 487 606	19 215 381	2 682 330	15 452 706	34 668 087
- Schleswig-Holstein	2) 5	285 653	102 252	387 905	48 605	381 250	769 155
- Hannover	42	3 980 862	2 433 738	6 414 600	842 558	4 206 420	10 621 020
- Westfalen	5	551 037	228 371	779 408	99 477	575 000	1 354 408
- Hessen-Nassau	4	328 945	91 280	420 225	55 823	650 000	1 070 225
Rheinprovinz	12	116 058	2 213 961	2 330 019	338 214	1 461 260	3 791 279
Summe	318	17 157 677	27 708 272	44 865 949	6 237 577	34 148 997	79 014 946
Bayern	3	72 525	170 395	242 920	35 183	292 420	535 340
Sachsen	3	44 690	393 615	438 305	58 488	312 000	750 305
Würtemberg	5	207 629	370 812	578 441	79 757	419 571	998 012
Baden	1	48 000	128 715	176 715	26 168	123 285	300 000
Hessen	3	140 885	188 180	329 065	44 564	401 120	730 185
Mecklenburg	5	558 204	385 508	943 712	126 474	807 415	1 751 127
Thüringen, einschl. der Grossh. Sächs. Aemter Allstedt und Oldisleben	3) 6	618 375	661 552	879 927	134 314	759 600	1 639 527
Braunschweig	31	3 323 400	1 196 538	4 519 938	595 975	3 307 021	7 826 959
Anhalt	31	1 695 387	1 849 177	3 544 564	470 391	2 705 930	6 250 494
Luxemburg	2	38 350	65 000	103 350	14 120	18 000	121 350
Ueberhaupt	408	23 505 122	33 117 764	56 622 886	7 823 011	43 295 359	99 918 245

1) Von einer der aufgeführten Fabriken, welche 275 945 (100 Kilogrm.) Rüben verarbeitet hat, konnte die hieraus gewonnene Füllmasse zur Zeit nicht angegeben werden. Die entsprechende Füllmassenmenge ist deshalb nach dem bei den übrigen Fabriken des Bezirks ermittelten Verhältnisse berechnet.
2) Darunter eine neu errichtete Fabrik, welche nach dem 1. December erst in Betrieb gesetzt worden ist.
3) Darunter eine Fabrik, deren Betrieb erst am 1. December begonnen hat.

Tabelle zur Vergleichung der Rübenzuckerernten der Betriebsjahre 1884—85 und 1883—84.

(vgl. J. 1883. 824.)

Monate	Deutschland. Versteuerte Rübenmenge. 1884/85. 1. August bis 31. Juli		Deutschland 1883/84		Oesterreich-Ungarn. Zur Versteuerung angemeldete Rübenmenge. 1884/85. 1. August bis 31. Juli		Oesterreich-Ungarn 1883/84		Frankreich. Belastete, steuerfreie Produktion und Ueberschüsse. Raffinirter Zucker. 1884/85. 1. September bis 31. August		Frankreich 1883/84	
	Fabr.	Mctr.	Fabr.	Mctr.	Fabr.	Mctr.	Fabr.	Mctr.	Fabr.	Kilogr.	Fabr.	Kilogr.
August	6	63 532	6	33 991	—	144 877[2])	—	46 359[2])	—	—	—	—
September	343	9 516 441	323	7 623 685	—	8 375 050[2])	—	6 335 432[2])	147	6 276 129	310	17 945 715
Oktober	390	22 843 525	371	19 403 738	—	10 968 356[2])	—	11 544 092[2])	440	85 508 829	481	106 341 605
November	401	23 868 779	364	20 499 604	—	9 862 806[2])	—	9 692 335[2])	276	93 674 195	462	116 256 702
Dezember	404	23 058 365	374	18 947 373	—	8 484 778[2])	—	8 911 261[2])	58	41 352 900	241	90 677 436
		79 681 254[1])		66 937 472[1])		37 835 867		36 529 479		226 812 053		331 221 458
Januar	—	—	346	16 296 545	—	—	—	4 296 073[2])	—	—	2	27 535 174
Februar	—	—	174	5 260 949	—	—	—	1 007 602[2])	—	—	—	13 966 863
März	—	—	32	566 600	—	—	—	236 660[2])	—	—	—	16 419 943
April	—	—	—	—	—	—	—	76 136[2])	—	—	—	2 449 257
Mai	—	—	—	—	—	—	—	78[2])	—	—	—	1 778 350
Juni	—	—	—	—	—	—	—	256[2])	—	—	—	2 639 460
Juli	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4 560 197
August	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5 436 944
Ungarn	—	—	—	—	—	—	—	2 710 282	—	—	—	—
Summe	—	—	—	88 967 707[1])	—	—	—	44 856 566	—	—	—	406 007 646

1) Wegen späterer Berichtigungen stimmt die Summe mit der Addition der einzelnen Monate nicht genau überein.
2) Ohne Ungarn. 1 Mctr. = 100 Kilogrm.

Monate	Niederlande. Abschätzung. Trockener weisser Brodzucker 1884/85 Fabr.	Kilogr.	1883/84 Fabr.	Kilogr.	Belgien. Belastung. Rohzucker 1884/85 1. Juli bis 30 Juni. Fabr.	Kilogr.	1883/84 Fabr.	Kilogr.	Russland. Producirte und verwogene Zuckermengen. Krystallzucker 1884/85 Fabr.	Mctr.	1883/84 Fabr.	Mctr.
August	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
September	30	1 194 000	18	1 014 000	101	6 536 771	113	7 172 084	—	495 070	243	407 391
Oktober	30	9 519 000	30	7 882 000	147	29 370 674	153	31 520 352	—	962 579	—	851 015
November	30	9 227 000	30	8 798 000	142	25 980 723	154	31 079 438				
		19 940 000		17 694 000		61 888 168		69 771 874		1 457 649		1 258 406
									—	—	—	815 829
December	—	—	30	7 982 000	—	—	146	24 807 732	—	—	—	438 157
Januar	—	—	29	4 093 000	—	—	76	8 486 079	—	—	—	231 085
Februar	—	—	—	—	—	—	11	455 535	—	—	—	137 893
März	—	—	9	625 000	—	—	1	59 087	—	—	—	152 403
April	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	72 805
Mai	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70 909
Juni	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48 284
Juli	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21 817
August	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12 483
Summe	—	—	—	30 394 000	—	—	—	103 580 307	—	—	—	3 260 668[1]

1) Wegen späterer Berichtigungen stimmt die Summe mit der Addition der einzelnen Monate nicht genau überein.

Statistische Uebersicht
über die
Rübenversteuerung, den Steuerertrag, die Werkseinrichtung, Stoffverwendung u. dgl. der österr.-ungar. Rübenzuckerfabriken für die 10 Erzeugungsperioden 1882/83 bis 1873/74.

Betriebsjahr	Zahl der aktiven Fabriken				Netto versteuerte Rübenmenge	Entrichtete Netto-Rübensteuer	Durchschnittspreis der Rüben für 1 Mctr.	Verbrauch an Brennstoff überhaupt		Spodium-verbrauch
	mit Diffusion	mit Pressen	mit Centrifugen	Zusammen				Kohle aller Art (einschliesslich geringer Mengen Koks und Torf)	Holz	
					Mctr.	fl.	kr.	Mctr.	Raum-Meter	Mctr.
1. August										
1882/83	217	15	—	232	48 863 203	39 090 563	100—185	20 852 234	94 457	348 997
1881/82	213	17	—	230	42 968 576	34 375 531	100—170	20 233 486	91 793	338 045
1880/81	210	17	—	227	44 097 228	35 277 783	80—180	19 105 468	448 180(?)	371 462
1879/80	204	22	—	226	26 252 919	19 164 634	85—230	14 425 678	280 328(?)	313 188
1878/79	—	—	—	226	28 287 800	20 650 094	65—220	13 020 107	83 493	292 413
1. September										
1877/78	—	—	—	229	22 846 002	16 677 581	70—288	10 687 764	61 489	284 257
1876/77	—	—	—	227	14 891 538	10 870 823	70—251	8 798 475	44 330	200 820
1875/76	176	54	1	231	12 930 671	9 439 390	75—250	7 288 806	32 025	211 743
1874/75	138	86	2	226	9 832 793	7 190 361	80—214	7 676 743	Klftr. 20 117	192 633
1873/74	133	108	3	244	13 773 879	10 072 149	80—241	9 503 425	- 23 813	277 648
Zusammen . .	—	—	—	2298	264 744 609	202 808 909	—	131 592 186	—	2 831 206
Durchschnittlich	—	—	—	229	26 474 460	20 280 890	80—223	13 159 218	—	283 120

Betriebsjahr	Dampfkessel	Dampfmaschinen (Pferdekräfte)	Wasserwerke	Apparate zur Reinigung u. Zerkleinerung der Rüben: Waschtrommeln	Apparate zur Reinigung u. Zerkleinerung der Rüben: Rübenreiben	Apparate zur Reinigung u. Zerkleinerung der Rüben: Schneidemaschinen	Saftgewinnungs-Apparate: Diffusionsgefässe	Saftgewinnungs-Apparate: Saftpressen	Läuter-Kessel mit Dampfheizung: unmittelbare Einströmung d. Dampf. in d. Saft: Zahl	Läuter-Kessel mit Dampfheizung: unmittelbare Einströmung d. Dampf. in d. Saft: Rauminhalt	Läuter-Kessel mit Dampfheizung: Doppelboden oder Schlangenrohr: Zahl	Läuter-Kessel mit Dampfheizung: Doppelboden oder Schlangenrohr: Rauminhalt	Saturationsgefässe: Zahl	Saturationsgefässe: Rauminhalt	Abdampf-Apparate: künstliche: Robert'sche: 2-fach	Abdampf-Apparate: künstliche: Robert'sche: 3-fach	Abdampf-Apparate: künstliche: andere	Abdampf-Apparate: Pfannen	Vacuum	Spodiumfilter	Osmosebatterien
	Zahl						Zahl			hl		hl		hl	Zahl	Zahl	Zahl	Zahl	Zahl	Zahl	Zahl
1. August																					
1882/83	1872	24 079	25	258	33	388	1977	34	80	3283	214	3 676	1579	63 419	546	118	9	40	374	3451	1479
1881/82	1809	21 537	27	248	35	359	1958	37	92	2931	216	5 295	1474	57 667	499	112	20	55	365	3273	1307
1880/81	1743	19 118	20	245	33	318	1946	42	94	2884	246	5 481	1342	50 366	501	124	18	54	348	3228	832
1879/80	1642	16 792	11	240	43	263	1862	55	88	2363	263	6 734	1185	39 563	472	97	17	63	337	3154	518
1878/79	1526	15 059	22	234	46	222	1801	93	27	877	388	11 369	1102	38 151	486	66	20	45	313	3047	308
1. September																					
1877/78	1462	14 146	23	242	79	211	1740	137	100	2271	751	24 326	1019	34 555	470	68	16	123	305	2999	275
1876/77	1394	13 357	13	248	94	185	1602	179	244	6508	1016	34 330	—	—	419	71	14	52	388	2813	—
1875/76	1401	13 150	24	250	115	169	1569	258	256	5066	1029	27 774	—	—	397	81	20	62	301	2794	—
1874/75	1330	12 855	16	249	194	141	1286	473	220	7531	1062	30 966	—	—	355	55	68	91	299	2674	—
1873/74	1407	13 409	21	267	180	137	1307	648	149	4974	1178	33 051	—	—	425	52	37	106	318	2959	—

	Gesammtzahl der Fabriken	Diffusions-Batterien: Anzahl	Diffusions-Batterien: Diffusions-Gefässe	Diffusions-Batterien: Rauminhalt (Hektoliter)	Pressen	Abdampfapparate, künstliche, Robert'sche 2fache: Anzahl	Robert'sche 2fache: Heizfläche Quadrat-Meter	Robert'sche 3fache: Anzahl	Robert'sche 3fache: Heizfläche Quadrat-Meter	Dolenskische: Anzahl	Dolenskische: Heizfläche Quadrat-Meter	andere: Anzahl	andere: Heizfläche Quadrat-Meter	Pfannen: Anzahl	Pfannen: Heiz- (Feuer-) Fläche Quadrat-Meter	Vacuum: Anzahl	Vacuum: Heizfläche Quadrat-Meter	Vacuum: Durchschn. Dauer eines Sudes Minuten	Vacuum: durchschn. Ergebniss eines Sudes (Zuckermasse Kilogr.)	Vorrichtungen zur Ausbeutung der Melasse, Osmosebatterien: Anzahl	Osmosebatterien: beiläuf. tägliche Leistungsfähigk. (Metr. Mel.)	Spodiumfilter: Anzahl	Spodiumfilter: Durchmesser (Meter)	Spodiumfilter: Höhe (Meter)
Niederösterreich	3	1	9	65	5	3	49 bis 99	3	59 bis 188	1	5	—	—	2	2	6	16 bis 90	130 bis 200	2 500 bis 8 000	23	160 bis 225	62	0,63 bis 0,94	4,42 bis 8,00
Böhmen . . .	154	153	1 378	9 891	6	366	24 bis 500	73	90 bis 785	—	—	5	18 bis 200	34	3 bis 45	232	2 bis 128	50 bis 960	800 bis 15 000	775	14 bis 400	2 242	0,40 bis 1,76	1,70 bis 16,32
Mähren . . .	51	47	427	3 479	9	124	98 bis 736	24	150 bis 569	7	100 bis 1 140	3	20 bis 210	—	—	93	8 bis 378	90 bis 720	1 100 bis 18 000	518	14 bis 400	767	0,63 bis 11,08	2 bis 13,7
Schlesien . .	8	8	73	604	—	23	50 bis 627	5	254 bis 540	—	—	—	—	4	8 bis 41	17	9 bis 39	120 bis 300	1 200 bis 5 000	72	50 bis 180	138	0,80 bis 1,04	3,79 bis 10,43
Galizien	1	1	9	59	—	1	100	1	330	—	—	—	—	—	—	2	37	180	3 250	—	—	20	0,79 bis 0,94	6,25
Ungarn . . .	15	9	81	636	14	29	22 bis 520	12	70 bis 431	—	—	1	547	—	—	24	8 bis 34	120 bis 480	950 bis 1 000	91	10 bis 100	222	0,64 bis 1,29	2,70 bis 9,88
Zusammen	232	219	1 977	14 734	34	546	22 bis 736	118	59 bis 785	8	5 bis 1 140	9	18 bis 547	40	2 bis 45	374	2 bis 378	50 bis 960	800 bis 18 000	1 479	10 bis 400	3 451	0,40 bis 11,08	1,70 bis 16,32

Die Ausdehnung der Rübenzuckerindustrie in Böhmen (J. 1883. 825) ergibt sich aus folgender Uebersicht:

Betriebsjahr	Zahl der Zucker-fabriken	Versteuerte Rübe in metr. Ctr.	Entfallende Steuer in Gulden
1873—74	159	8 787 350	6 425 071
1874—75	145	5 344 100	3 907 434
1875—76	150	8 581 660	6 263 352
1876—77	149	9 725 560	7 099 654
1877—78	152	15 297 910	11 167 474
1878—79	151	17 619 500	12 862 230
1879—80	150	18 266 150	13 334 227
1880—81	152	28 081 510	22 465 210
1881—82	155	28 327 110	22 661 685
1882—83	154	31 968 280	25 574 626
Durchschnitt	152	17 199 913	13 176 096

Betriebseinrichtungen und Ergebnisse französischer Zuckerfabriken: (siehe Tabelle S. 914).

Von 497 in dem Betriebsjahre 1882/83 thätig gewesen Fabriken hatten nur 111 die Diffusion, das sind 22 Proc. der Gesammtzahl, während in Deutschland 95,8 Proc. und in Oesterreich-Ungarn (1881/82) 93 Proc. mit diesem anerkannt besten Saftgewinnungsverfahren arbeiteten. Man scheint die continuirlichen Pressen der Diffusion vorzuziehen, denn die Zahl der Fabriken mit letzteren hat sich nur um 20, die mit ersteren um 33 gegen das vorhergegangene Betriebsjahr vermehrt. Die Einführung der Diffusion stösst bekanntlich auf den Widerstand der Landwirthe, welche die trocknen Presslinge den nassen Schnitzeln bei Weitem vorziehen. Da ferner das durch die Diffusion zu erreichende Plus an Saft bez. Zucker auch zu versteuern wäre, mag das Verharren beim Pressverfahren gerade nicht als ein besonderes Zurückbleiben auf technischem Gebiete angesehen werden. Aber was werden die Fabrikanten Deutschlands, Oesterreichs und auch Russlands dazu sagen, wenn sie sehen, dass es 1881/82 82, 1882/83 77 Fabriken gab, welche in offenen Pfannen verdampften, 102 bez. 98 die in offenen Pfannen kochten? Solche Fabriken würden in den drei genannten Ländern nicht mehr lebensfähig sein und wenn daher in Frankreich die verzweifelte Lage der Industrie aus dem Umstande hergeleitet werden sollte, dass an hundert Fabriken ausser Betrieb kämen, so würde das noch kein hinreichender Beweis sein, wie Herbertz[1]) bemerkt.

Frankreich ist von der Fabrikatsteuer zur Rübensteuer übergegangen. Nach J. Görz[2]) sind in Frankreich zu unterscheiden die sogen. landwirthschaftlichen Fabriken mit sehr mangelhafter

1) Deutsche Zuckerindustrie 1884 S. 190.
2) Handel und Statistik des Zuckers; vgl. Chem. Zeit. 1884 S. 1801.

Departements	Zahl der Fabriken	Zahl d. Saftstationen	Länge der Rohrleitungen in Kilomet.	Verarbeitete Rübenmenge Tonnen	Ertrag auf 1 Hektar Kilogr.	Gewonnener raffinirter Zucker insgesammt Kilogrm.	Gewonnener raffinirter Zucker für die Tonne Rüben Kilogr.	Zur Gewinnung von 1 Th. Rohzucker waren Rüben erforderlich	Saftgewinnung durch Pressen hydraul. (Zahl d. Fabriken)	Saftgewinnung durch Pressen continuirl. (Zahl d. Fabriken)	Saftgewinnung durch Diffusion (Zahl d. Fabriken)	Zahl der Fabriken mit Vacuum	Zahl der Fabriken ohne Vacuum	Zahl der Fabriken mit Triple-Effet	Zahl der Fabriken mit Osmose	Zahl der Osmoseapparate	Zahl der Kammern
1881/82.																	
Aisne . . .	91	31	228 590	1 372 482	29 803	80 242 572	58,47	14,25	39	11	41	89	2	90	18	103	7 325
Ardennes . .	11	3	17 000	139 468	29 535	8 509 534	61,01	13,65	2	5	4	11	—	11	—	—	—
Nord . . .	141	33	177 930	1 850 882	44 498	73 889 457	39,92	20,86	109	31	1	82	59	92	28	139	10 972
Oise	37	14	123 500	526 848	32 122	29 041 836	55,12	15,11	15	15	7	35	2	35	9	47	4 192
Pas-de-Calais .	85	11	49 726	864 247	41 544	40 630 682	47,01	17,72	44	37	4	47	38	56	14	65	4 306
Seine-et-Marne	13	24	165 500	307 099	31 472	17 449 614	56,82	14,65	8	4	1	13	—	13	2	20	2 000
Seine-et-Oise .	9	1	11 000	104 785	35 361	6 127 121	58,46	14,24	3	3	3	9	—	8	1	6	760
Somme . . .	66	20	155 801	1 068 865	34 545	57 097 759	53,42	15,59	41	9	16	66	—	65	23	154	10 838
Andere Dep. .	33	6	58 000	394 002	25 259	22 587 338	57,32	14,53	6	13	14	32	1	33	4	23	887
Summe . . .	486	143	987 047	6 628 678	33 793	335 575 913	50,62	16,46	267	128	91	384	102	404	99	557	41 280
1882/83.																	
Aisne . . .	90	31	228 590	1 483 088	32 839	81 305 091	54,82	15,20	29	10	51	88	2	89	19	113	8 419
Ardennes . .	11	3	17 000	139 840	30 600	7 735 591	55,32	15,06	2	4	5	11	—	11	1	5	300
Nord . . .	144	33	183 930	1 823 122	46 589	84 333 302	46,26	18,01	101	43	—	88	56	97	30	161	12 564
Oise	38	14	123 500	603 837	33 638	31 663 386	52,44	15,90	16	14	8	36	2	36	8	43	3 776
Pas-de-Calais .	90	11	75 700	1 066 319	41 932	47 714 658	44,75	18,62	32	51	7	52	38	63	15	71	4 925
Seine-et-Marne	13	23	169 500	328 152	30 920	18 151 650	55,32	15,06	7	3	3	13	9	13	3	22	2 210
Seine-et Oise .	9	1	11 000	131 231	35 625	6 737 241	51,34	16,23	3	3	3	9	—	9	2	—	760
Somme . . .	69	20	156 695	1 143 770	34 867	56 849 956	49,70	14,76	29	20	19	69	—	68	27	176	11 923
Andere Dep. .	33	6	58 000	491 915	27 340	28 246 690	57,42	14,51	5	13	15	32	—	33	4	28	807
Summe . . .	497	142	1 023 915	7 211 274	34 928	362 737 565	50,30	16,56	224	161	111	399	98	419	109	623	45 684

Einrichtung und die industriellen Fabriken. Während erstere täglich 50 bis 100 Tonnen Rüben verarbeiten, sind letztere auf etwa 500 Tonnen, die Centralfabriken sogar bis zu 1800 Tonnen täglich eingerichtet. Die letztere Verarbeitung erreicht die Centralfabrik Escaudoeuvres bei Cambrai, deren Einrichtung, besonders da es in Deutschland derartige Fabriken nicht gibt, einer näheren Beschreibung werth ist. Diese Fabrik verarbeitet selbst keine Rüben, sondern nur Rübensäfte, welche in 21 sogen. Raperien (Entsaftungsanstalten), die bis 25 Kilom. weit entfernt liegen, gewonnen und in unterirdischen Rohrleitungen von 90 bis 250 Millim. Durchmesser und 150 Kilom. Gesammtlänge nach der Hauptfabrik geschafft werden; 6 Raperien besitzen Diffusion, 14 hydraulische und 1 Walzenpressen. Die tägliche Verarbeitung derselben beträgt 80 bis 140 Tonnen Rüben; der Saft wird mit 2 bis 3 Proc. Kalk versetzt und dann durch die mit Entluftungsapparaten versehenen Röhren gepumpt, in denen sich keinerlei Ansätze bilden, was man jeder Zeit leicht erkennen kann, indem man Kugeln von entsprechendem Durchmesser durchschwimmen lässt. Die Säfte sammeln sich in einem Behälter von 5000 Hektoliter Inhalt und gelangen durch einen Vorwärmer von 400 Quadratm. Oberfläche in die Saturateure, welche je 72 Kubikm. Inhalt haben, mit 8 Kohlensäure- und 4 Dampfschlangen von 300 Millim. Durchmesser versehen sind, und je 500 Hektoliter Saft binnen 45 Minuten fertig stellen. Die Kohlensäurepumpe hat 1,5 Meter Durchmesser und 60 P. S. und zieht das Gas aus einem Kalkofen von 500 Kubikm. Inhalt. Da man, wie überall in Frankreich, in der Saturation das Hauptmittel zur Reinigung der Säfte erblickt, so ist die Filtration eine äusserst schwache. Es existiren 2 Filter von 2,5 Meter Höhe und 1,8 Meter Durchmesser für den Saft, und 3 eben solche für den Syrup, doch sollen auch diese ganz abgeschafft und durch mechanische Filtration (Beutelfilter von Puvrez) ersetzt werden. Die Säfte werden in einem triple-effet (Dreikörper) verdampft, welcher 5000 Quadratm. Heizfläche besitzt und aus drei Körpern von 5,1, 5,5 und 6 Meter Durchmesser besteht, welche je 5000, 6000 und 7000 Rohre von 50 Millim. Durchmesser und 1,75 Meter Länge enthalten; die Luftpumpe hat 70 P. S. und 1,3 Meter Durchmesser. Zum Verkochen dienen 2 Vacuums von je 5,5 Meter Durchmesser und 4 Meter Höhe, welche Sude von 75 bis 105 Tonnen Füllmasse liefern, die noch heiss mittels 24 Centrifugen auf Krystallzucker geschleudert wird. Der nothwendige Dampf wird von 20 Röhrenkesseln à 200 Quadratm. Heizfläche erzeugt, welche ausschliesslich mit Condenswasser gespeist werden. Da das neue Steuergesetz mit der ausgesprochenen Absicht erlassen wurde, die deutsche Einfuhr zu verhindern, und die heimische Produktion zu kräftigen, ersteres Ziel auch schon vollständig erreicht ist, so hat die deutsche Zuckerindustrie alle Ursache, der neu erstarkenden Concurrenz wachsam gegenüber zu stehen. In der ökonomischen Erzeugung hochwerthiger Waare, in der Centralisation der Arbeit, in der Verwerthung der Produkte mittels des Lager- und Belehnungs-Systems, sowie nicht zum Mindesten in der besonnenen Ver-

theilung der Gewinne kann die deutsche Zuckerfabrikation von der französischen Manches lernen. Sie darf nicht vergessen, dass der letzteren nur die gute Rübe fehlt, um ihr früher oder später ebenbürtig zu werden, dass die Hebung der Rübenkultur nur eine Frage der Zeit ist und dass nichts gefährlicher werden könnte, als der Fehler, die Entwickelung eines mächtigen Gegners zu unterschätzen und im Gefühle der augenblicklichen Ueberlegenheit aus dem Auge zu lassen.

Französische Statistik für die Jahre 1884, 1883 und 1882.

	1884	1883	1882
Einfuhr von Rohrzucker	Tonnen	Tonnen	Tonnen
aus französischen Kolonien . . .	89 918,5	78 628,5	96 552,4
„ fremden Ländern	42 470,5	29 986,2	74 484,6
Summe der Rohrzucker	132 389,0	108 614,7	171 037,0
Einfuhr von Rübenzucker			
aus Deutschland	56 494,1	47 107,2	32 741,9
„ Belgien	33 854,8	26 393,4	36 262,9
„ Oesterreich	2 352,9	14 945,5	6 271,1
„ andern Ländern	425,6	1 035,5	687,7
Summe der Rübenzucker	93 127,4	89 481,6	75 963,6
Gesammteinfuhr an Rohzucker	225 516,4	198 096,3	247 000,6
Einfuhr von Raffinirtem:			
Farin	9 814,8	6 572,0	5 079,8
Kandis	1 882,4	1 590,4	1 765,0
anderm Raffinirtem	8 294,8	869,2	163,3
Melasse	71 280,1	53 271,4	43 839,9
Ausfuhr von Rohzucker			
aus französischen Kolonien	3 919,5	5 370,5	2 691,3
„ fremden Ländern	1 804,6	3 481,8	2 969,7
von einheimischen Rübenzuckern . .	20 836,0	46 929,7	39 742,9
Summe	26 560,1	55 782,0	45 403,9
Ausfuhr von Raffinirtem:			
Kandis	253,5	132,8	263,3
Broden	112 074,0	120 048,2	109 561,6
anderem Raffinirten	451,1	408,7	4 551,0
Farin	3 543,4	3 543,4	4 622,2
Melasse	1 381,9	2 286,2	2 098,6
Consumtion	410 374,5	393 415,5	408 239,1

Russland verarbeitete im Betriebsjahre 1882/83, wie A. Tolpygin und J. Wolf[1]) berichten, in 243 Fabriken von 3 663 186 Tonnen geernteten Rüben bis zum 1. December 1883 2 950 714 Tonnen von 12,9 Proc. mittlerem Zuckergehalte. Der Zuckerertrag für das ganze Betriebsjahr wird voraussichtlich 301 960 Tonnen betragen. Am bedeutendsten ist die Zuckerindustrie im Gouvernement Kiew, dann folgen Podolien, Charkow, Warschau, Kursk und Wolhynien. Die letzten 10 Jahre ergaben:

1) Г [illegible] 'ndustrie 1884 S. 360; 1885 S. 8.

	Zahl der Fabriken	Erzeugter Zucker Pud (zu 16,381 Kilogrm.)
1872/73	235	8 479 187
1873/74	249	9 133 389
1874/75	249	8 060 853
1875/76	254	9 507 105
1876/77	260	12 669 594
1877/78	245	10 602 918
1878/79	240	11 101 063
1879/80	239	12 544 628
1880/81	236	12 399 897
1881/82	235	15 936 714
1882/83	237	17 537 890

Die Produktionszahlen vor Einführung der Fabrikatsteuer sind berechnet nach Angaben der Zuckerfabrikanten über ihre Ausbeute aus der Rübe. Diese Angaben sind zu niedrig. Eine Berechnung der Zuckererzeugung, welche 1879 bis 1881 seitens der Techniker des Departements der indirekten Steuern vorgenommen wurde, lässt die Erzeugung während dieser 3 Jahre auf durchschnittlich 15 600 000 Pud kommen. Es scheint in Russland bisher blos eine Fabrik für Melasseentzuckerung zu bestehen, da nur einer solchen in dem Berichte Erwähnung gethan wird. Es ist dies die Schitiner Fabriksgesellschaft im Distrikt Romensk des Gouvernement Wolhynien. Sie hat das Strontianitverfahren eingeführt (S. 833). Diese Fabrik, welche schon zur Zeit der Wirksamkeit der Pauschalirungssteuer bestand und damals keine Steuer zahlte, ist auch gegenwärtig von einem Theil der schuldigen Steuer befreit, „angesichts dessen, dass die Gewinnung des Zuckers aus der Melasse bei uns ein neues Unternehmen bildet und einiger Schonung bedarf“. Aehnliche Unterstützungen erfuhren in Russland durchgeführte Versuche zur Erzeugung von Zucker aus Sorghum. Im Jahre 1882 begann man in den Gouvernements Pultawa, Kiew und in anderen hier und da Sorghum zu bauen. Auch das kaiserliche Domänen-Ministerium betheiligte sich an diesen Versuchen, liess Sorghumsamen aus Amerika kommen und vertheilte ihn an die Bauern. Den Versuchen der Zuckererzeugung aus der Pflanze wurde volle Steuerfreiheit zugestanden.

Die erste Zuckerfabrik in Italien wurde von einem Deutschen, Braubach, in den siebenziger Jahren zu Cesa errichtet. Bald nachher entstanden die Fabriken Rieti, Anagni im Kirchenstaate, Castellaccio und neuerdings San Martino Buonalbergo bei Verona. Die Fabrik Cesa hat sich mit einer kleinen Produktion ungefähr ein Jahrzehnt hindurch gehalten und die von San Martino hat noch nicht zwei Betriebsjahre hinter sich, die übrigen haben nach kurzer Frist den Betrieb theilweise oder gänzlich eingestellt, weil die landwirthschaftlichen Verhältnisse nicht günstig sind.

Die Einfuhr und Ausfuhr von Grossbritannien betrug (Cwts = 50,8 Kilogrm.):

Einfuhr.	Vom 1. Januar bis 31. December		
Melis und Kandis:	1882	1883	1884
von Deutschland	353 680	586 542	749 423
„ Holland	790 357	1 009 067	1 327 452
„ Belgien	173 529	106 301	77 634
„ Frankreich	1 341 400	1 443 808	1 046 196
„ anderen Ländern	110 071	139 744	1 065 984
	2 769 037	3 285 462	4 266 689
Rohzucker:			
von Deutschland	4 436 807	6 362 081	7 224 896
„ Holland	155 888	326 818	234 625
„ Belgien	573 790	1 462 143	487 965
„ Frankreich	150 321	245 994	68 408
„ Britisch Westindien u. Guiana	3 960 519	2 721 092	3 357 434
„ Britisch Indien	1 322 278	1 732 684	1 128 802
„ China und Hongkong	339 465	192 876	103 647
„ Mauritius	261 138	289 195	338 191
„ den Spanisch Westind. Inseln	636 603	323 000	460 861
„ Brasilien	2 215 143	1 226 523	1 412 337
„ Java	2 963 520	3 396 055	3 253 653
„ den Philippin. Inseln	1 677 663	969 776	623 501
„ Peru	651 088	455 236	374 029
„ andern Ländern	461 278	653 591	584 020
	19 805 501	20 357 064	19 652 364
Melasse	209 694	371 327	411 016
Ausfuhr.			
in England fabriz. Melis u. Kandis:			
nach Dänemark	189 994	232 387	216 082
„ Belgien	81 199	95 250	90 098
„ Frankreich	114 857	130 151	183 531
„ Portugal, Azoren und Madeira	75 389	79 638	93 563
„ Italien	219 851	232 318	238 701
„ Britisch Nord-Amerika	45 654	51 851	75 129
„ andern Ländern	320 193	334 192	393 531
	1 047 137	1 155 787	1 290 635
fremder Zucker:			
Melis und Kandis	126 540	145 796	223 755
Rohzucker	272 333	704 437	482 959
Melasse	36 107	29 754	67 766

Zur Einführung der Rübenzuckerindustrie in England hat jetzt eine Gesellschaft in Lavenham eine Fabrik gebaut.

Die Gährungsgewerbe.

A. *Gährung und Hefe.*

Entgegen der Angabe von Brefeld[1]), dass die verschiedenen Hefepilze als typische Pilzformen nicht mehr angesehen werden können, hält Rees[2]) die Selbstständigkeit der Saccharomycesgruppe aufrecht. Derjenige Entwickelungsvorgang, welchen man nach seinem

1) Botanische Zeit. 1883 Nr. 5.
2) Botanische Zeit. 1884 S. 41.

typischen Vorkommen bei den Alkoholhefepilzen als „hefeartige Sprossung“ zu bezeichnen pflegt, findet sich bei einer grossen Anzahl untereinander oft sehr wenig verwandter höherer und niederer Pilzgattungen. Alle diese Gattungen besitzen ausser den Sprossungsvegetationen auch noch andere meist fädige Vegetationsorgane und sind übrigens durch ihre für jeden Einzelntypus maassgebenden specifischen Fortpflanzungsvorgänge gekennzeichnet. Die mit dem Gattungsnamen Saccharomyces benannten Alkoholgährungspilze dagegen haben als Vegetations- und Vermehrungsorgan nur Sprossungszellen, als specifisches Fortpflanzungsorgan eine eigenthümliche Art der Sporenbildung, welche wiederum den erstgenannten verschiedenartigen Pilzformen abgeht. Es besteht also zwischen den Saccharomyceten und den anderen sprossenden Pilzen die eine Uebereinstimmung, dass sie, sei es ständig, sei es unter besonderen Bedingungen, hefeartig sprossen. Im übrigen schlägt jeder seinen selbstständigen Entwickelungsgang ein. Saccharomyces hat mit einem höheren, sprossenden Pilze im allgemeinen genetisch so wenig zu thun, als eine Fadenalge mit einem Laubmoos, deren Vorkeim ihr ähnlich sieht. Saccharomyces also bleibt Saccharomyces und ein selbstständiger Pilztypus. Er wird wohl zahlreiche „Arten“ umschliessen und wenn auch, zumal durch E. Chr. Hansen's Untersuchungen (J. 1883. 840) klar geworden ist, dass Rees' frühere vorläufige Artenabgrenzung vielfach ungenau und einseitig gewesen, so wird gleichwohl die von ihm betonte morphologische und physiologische Verschiedenheit der einzelnen Saccharomycesformen noch weiter zu Ehren kommen. Hansen hat nun aber ausserdem, genauer und bestimmter dargethan, dass unter den Alkoholgährungspilzen der technisch verwendeten Hefen auch Pilze vorkommen, welche mit Saccharomyces zwar das vegetative Verhalten gemein haben, aber bis jetzt wenigstens unter keiner Bedingung zur Sporenbildung gebracht werden können. Ob diese Formen, wenn ihr Entwickelungsgang vollständig bekannt sein wird, von Saccharomyces definitiv getrennt werden müssen, das bleibe für den Augenblick dahingestellt. Bei der Frage nach der systematischen Verwandtschaft der Saccharomyceten mit anderen Pilzen kommt es auf das Alkoholgährungsvermögen nicht an. Dazu finden sich im Pilzreiche verschiedene Anläufe von sehr ungleichem Ausbildungsgrad; auch ist die Alkoholbildung nicht an die Sprossung unbedingt gebunden.

L. Kny[1]) findet, dass die Zelltheilungen von Saccharomyces cerevisiae bei mässigem Licht mit gleicher Lebhaftigkeit stattfinden, wie im Dunkeln.

E. Ch. Hansen[2]) untersuchte die Moniliahefe. Der Pilz, welcher sich in frischem Kuhmiste und in Rissen von süssen, saftreichen Früchten findet, entwickelt in Bierwürze bei gewöhnlicher Zimmerwärme eine reiche Vegetation von Zellen, welche dem Saccharomyces ellipsoideus

1) Berichte der deutschen botan. Gesellschaft 1884 Bd. 2 S. 129.
2) Berichte der deutschen botan. Gesellschaft 1884 Heft 11.

oder cerevisiae sehr ähnlich sind. Es wird von ihnen Alkohol mit Obergährungserscheinung gebildet, und nach einiger Zeit zeigt sich auf der Oberfläche der noch gährenden Flüssigkeit eine Kahmhaut, in der sich mehr und mehr langgestreckte Zellen und endlich ein vollständiges Mycel entwickelt. Diese Mycelbildung findet sich neben hefenartiger Entwicklung als weissmehlige Schimmelvegetation sowohl in Zuckerlösungen (Würze, Traubenzucker- und Rohrzuckerlösung mit Hefewasser) als auch bei Kulturen in Kuh- und Pferdemist und auf Kartoffelscheiben, Nährgelatine, Brot u. s. w. In dieser Entwicklungsform stimmt der Pilz ziemlich genau mit Bonorden's Monilia candida überein, und Hansen bezeichnet ihn in Folge davon als Monilia. Die dadurch bewirkte Alkoholgährung schreitet sehr langsam fort. Ausser Aethylalkohol entstehen Nebenprodukte, deren Menge und Art sowohl von den Ernährungsbedingungen bei Verwendung derselben Pilzart, als von der Art des gährungserregenden Pilzes selbst abhängig sind. In wässerigem und im Glycerinauszug von Moniliahefe war kein Invertin nachzuweisen, und als aus einer mit Moniliahefe beschickten Rohrzuckerlösung während der Gährung zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen wurden, fand sich in dem Zuckerrest nie eine Spur von Invertzucker. Es gibt also Alkoholgährungpilze, welche Rohrzucker ohne vorhergehende Inversion vergähren können, d. h. der Rohrzucker ist unter gewissen Umständen direkt vergährbar.

Hansen[1]) zeigt ferner, dass Sacch. Pastorianus I theils für sich allein, theils mit Brauerei-Unterhefe vermischt, dem Biere einen unangenehmen Geruch und bitteren Geschmack gibt, und zugleich, dass er, wenn er in grosser Menge in den Stellhefen vorhanden ist, bewirkt, dass die Klärung während der Hauptgährung nicht so gut als sonst wird. Eigentliche Hefetrübung rief er dagegen nicht hervor, weder wenn er zu Anfang noch zum Schlusse der Hauptgährung der Brauerei-Unterhefe zugesetzt wurde (vgl. J. 1883. 842). Er findet ferner, dass die Obergährungsform Sacch. Pastorianus II, wenn er auch einen bedeutenden Theil der Stellhefe ausmacht, zusammen mit Brauerei-Unterhefe, dennoch nicht Krankheit in dem damit gegohrenen Biere hervorruft. Dies bekam höchstens einen etwas anderen Geschmack, aber keineswegs einen unangenehmen, am ehesten einen etwas aromatischen Beigeschmack. Rücksichtlich der Haltbarkeit des Bieres hatte Sacch. Pastorianus II keinen Einfluss, weder in der einen noch in der anderen Richtung. Diese Hefenart gehört also zu den unschuldigen Einmischungen, welche in den Brauereien vorkommen können.

Pasteur's sogen. reine Hefe ist nur von Bakterien und Schimmelpilzen frei, nicht aber von Krankheitskeimen überhaupt. Der Gedanke, wirklich reine Hefe herzustellen, wurde zum erstenmal in der Praxis in den Brauereien „Alt-Carlsberg“ im Herbste 1883 durchgeführt, indem theils die vorhandenen wilden Hefenarten, theils die

---

1) ...ift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 273.

Brauerei-Unterhefe in reinen Kulturen, jede Art für sich von der verunreinigten Samenhefe ausgeschieden wurden. Nachdem die Brauerei-Unterhefe sich eine Zeit lang in einer grösseren Reihe Kolben mit sterilisirter Würze vermehrt hatte, war so viele Hefe erzeugt, dass einige wenige Hektoliter Würze in hölzernen Gährbottichen in den Gährungskellern damit in Gährung gebracht werden konnten. Auf diese Weise wurde die Hefenmenge wieder so sehr vermehrt, dass man eine hinreichende Menge Stellhefe für einen der gewöhnlichen Gährbottiche erhielt. Die Gährbottiche in den Brauereien „Alt-Carlsberg“ fassen 9000 Hektoliter Würze, die Stellhefe hierzu ist etwa 2500 Kilogrm. Diese grossen Hefemassen sind aus einer einzigen Zelle erzeugt. Es zeigte sich sogleich, dass die reine Hefe, im Gegensatz zu der alten unreinen, gutes haltbares Bier mit feinem, reinem Geschmack gab. Hier fand sich also eine neue Bestätigung, dass die schlimme Veränderung, welche angefangen hatte, sich zu zeigen, sich wirklich auf die Infektion mit wilden Hefen gründete. Carlsbergs neue reine Hefe hat auch in anderen Brauereien Kopenhagens seine Probe bestanden, und sie hat überall Bier von vorzüglicher Qualität, feinem, reinem Geschmack und grosser Haltbarkeit gegeben. Nach Mittheilung von A. Jörgensen hat das damit gegohrene Bier sich in der Regel auf Flaschen bei gewöhnlicher Stubenwärme einen Monat gehalten ohne hefentrüb geworden zu sein oder überhaupt etwas eingebüsst zu haben. Hansen meint, dass die Brauereien, welche rücksichtlich der Gährungsräumlichkeiten ebenso günstig gestellt sind wie Carlsberg oder es werden können, dem Beispiele folgen müssen und so dazu beitragen sollen, dass die neue Reform allgemein durchgeführt werden kann. Der Handel mit Stellhefe würde dann in wenige und gute Hände kommen, und während der grösste Theil der Hefen, welche nun, oft mit grosser Reklame, feilgeboten werden, mehr oder weniger mit gefährlichen Krankheitskeimen verunreinigt ist, würde es eine Regel werden, dass die Brauereien sich eine gute Hefe verschaffen könnten. — Unter den Hefensorten, welche vom Standpunkte der Brauer gut genannt werden müssen, finden wir, dass es doch Unterschiede gibt. Unter sonst gleichen Umständen geben einige z. B. eine schnellere und vollständigere Klärung in der Hauptgährung und eine geringere Attenuation als andere; auch rücksichtlich des Geschmackes treten Unterschiede hervor. Wenn man dem angegebenen Weg folgt, kann man jedoch nach Gutdünken und ganz planmässig die Hefenart auswählen, welche am besten für die betreffende Fabrik passt. Auch von dieser Seite ist die Frage praktisch auf „Alt-Carlsberg“ gelöst worden, indem ausser der erstgenannten Hefe eine andere hergestellt worden ist; diese passt besser für das Lagerbier als jene, jene wieder besser für das Exportbier als diese. — Die reine Hefe, welche im Herbst, z. B. anfangs Oktober, in die Gährungskeller geführt ist, wird sich hinreichend rein bis zu der gefährlichen Zeit des folgenden Jahres, also bis zum Monat Juli halten können. Oefter muss man natürlicherweise Analysen der Hefe unternehmen, damit man beständig

Bescheid von ihrem Zustande wissen kann. Es würde das Beste sein, wenn Brauereien mit offenen Kühlschiffen ebenso wie ehemals in den gefährlichsten Sommermonaten Ferien hätten. So wie die Geschäftsverhältnisse sich entwickelt haben, wird dies wohl in den meisten Fällen unmöglich sein. Wünscht man also unter diesen Verhältnissen ein gutes und haltbares Produkt zu liefern, so muss man ab und zu die alten verunreinigten Hefen entfernen und sie durch reine ersetzen. Gleichzeitig muss man dann namentlich in den Gährungskellern eine so gründliche Reinigung als möglich unternehmen. Am längsten wird die reine Hefe natürlicher Weise in ihrem guten Zustande in solchen Brauereien bewahrt werden können, wo man die Würze in geschlossenen Behältern kühlt und durchlüftet, so dass Keime der Luft fern gehalten werden.

Hayduck[1] bespricht die Veränderungen der Hefe bei fortgesetztem Gebrauch in der Brauerei. Die Untersuchung geschah in der Art, dass eine Anstellhefe und die dazu gehörige Würze untersucht wurden und nach beendigter Hauptgährung die erhaltene Hefe und das Bier. Mit der erhaltenen Hefe wurde eine neue Würze angestellt und diese sowohl wie nach beendeter Hauptgährung das Bier und die Hefe analysirt. Auf diese Weise wurde fortgefahren, bis die Hefe zur Vergährung der Würze unbrauchbar geworden war. Die bei dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Anstellhefe			Würze		Bier nach der Hauptgährung						
Stickstoffgehalt der Hefetrockensubstanz Proc.	Wassergehalt der Hefe Proc.	Gährkraft der Hefe	Saccharometeranzeige	Stickstoffgehalt Proc.	Saccharometeranzeige	Stickstoffgehalt Proc.	Von dem in d. Würze aufgelösten Stickstoff wurden assimilirt Proc.	Das Bier enthielt noch für Hefe assimilirbaren Stickstoff Proc.	Von dem im Bier gelösten Stickstoff wurden noch von Hefe aufgenommen Proc.	Von dem in der ursprüngl. Würze gelösten Stickst. wurden im Ganzen assimilirt Proc.	Stickstoffgehalt der erhaltenen Hefetrockensubstanz Proc.
9,087	78,6	10,5	14,2	0,094	7,2	0,068	26,9	0,0048	6,9	31,9	9,312
9,312	78,2	11,0	14,1	0,091	8,1	0,074	18,8	0,013	17,5	33,0	9,520
9,520	78,4	12,7	13,9	0,089	7,2	0,072	18,9	0,0127	17,7	31,6	9,587
9,687	78,1	13,0	14,0	0,093	5,5	0,078	15,6	0,0166	21,1	33,4	—

Die mikroskopische Untersuchung der Anstellhefen ergab somit, dass dieselben von der ersten bis zur letzten Gährung durchaus normal beschaffen und frei von Spaltpilzen waren. Der Stickstoffgehalt der Anstellhefe nahm mit jeder Gährung zu, die Gährkraft derselben nahm mit wachsendem Stickstoffgehalt der Hefe ebenfalls zu. Hinsichtlich des Vergährungsgrades konnte keine Gesetzmässigkeit festgestellt werden: dieselbe war bei den aufeinander folgenden Gährungen

1) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 177, 241, 345 und 697.

abwechselnd stärker und schwächer. Die Fähigkeit der Anstellhefe, die stickstoffhaltigen Nährstoffe der Würze zu assimiliren, nahm bei fortgesetzter Benutzung der Hefe ab. Die Versuche ergaben, dass die Biere nach der Hauptgährung noch eine um so grössere Menge gelöster stickstoffhaltiger Substanzen enthielten, je häufiger die Anstellhefe bereits zur Vergährung von Würze benutzt worden war. Der Gesammtgehalt an assimilirbaren stickstoffhaltigen Substanzen war in allen bei der vorliegenden Untersuchung verwendeten Würzen nur wenig verschieden. — Es lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass Hefe, die übrigens völlig rein und gährkräftig ist, dadurch für den Gebrauch in der Brauerei unbrauchbar werden kann, dass sie zu reich an stickstoffhaltigen Bestandtheilen wird und mit wachsendem Stickstoffgehalt weniger befähigt wird, der Würze die assimilirbaren, stickstoffhaltigen Verbindungen zu entziehen. Eine Regenerirung unbrauchbar gewordener Bierhefe muss daher unter Umständen dadurch bewirkt werden können, dass man der Anstellhefe vor ihrer Verwendung zur Vergährung der Würze einen Theil ihres Stickstoffs entzieht. Dies kann dadurch geschehen, dass man die Hefe mit Würze oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit bei höherer Temperatur, als es in der Brauerei geschieht, zur Gährung anstellt, oder durch Zuleitung von atmosphärischer Luft zu der in Gährthätigkeit begriffenen Hefe. Durch beide Behandlungen wird eine stärkere Sprossung der Hefezellen hervorgerufen, und es ist klar, dass in einer gährenden Flüssigkeit von bestimmtem Stickstoffgehalt eine um so stickstoffärmere Hefe entstehen muss, je stärker die Hefe sprosst, oder mit anderen Worten, je mehr Hefe gebildet wird. Am zweckmässigsten wird es jedenfalls sein, die beiden genannten Mittel zur Hervorrufung einer starken Hefensprossung gleichzeitig in Anwendung zu bringen und die Wirkung noch dadurch zu verstärken, dass eine stickstoffarme Gährflüssigkeit verwendet wird. — Entsprechende Versuche ergaben, dass Bierhefe von ziemlich hohem Stickstoffgehalt durch Gährung mit einer etwa 10procentigen Würze bei einer Temperatur, welche höher ist als die in der Brauerei übliche Gährungstemperatur (17°), ärmer an Stickstoff wurde. Wenn während der Gährung atmophärische Luft durch die Würze geleitet wurde, so war die Abnahme des Stickstoffgehaltes der Hefe noch viel bedeutender, als wenn die Gährung ohne Zutritt von Luft verlief. Bei stattgehabter Lüftung fand ausserdem eine viel stärkere Vermehrung der Hefe statt als ohne Lüftung. Die durch Lüftung stickstoffärmer gemachte Hefe vermochte einer Würze während der Gährung den assimilirbaren Stickstoff vollständiger zu entziehen, als stickstoffreichere, nicht gelüftete Hefe. Die Versuche zeigten ferner, dass die Hefe auch ohne vorhergehende Lüftung um so besser befähigt war, 'einer Würze die stickstoffhaltigen Bestandtheile zu entziehen, je geringer ihr Stickstoffgehalt war. Wenn Hefen von verschiedenem Stickstoffgehalte zur Vergährung einer Würze ohne Lüftung und unter gleichen Versuchsbedingungen benutzt wurden, so trat eine Ausgleichung im Stickstoffgehalt wieder ein.

Normale Hefe von niedrigem Stickstoffgehalt wird der Würze die assimilirbaren stickstoffhaltigen Substanzen in kürzerer Zeit entziehen als unbrauchbar gewordene Hefe mit hohem Stickstoffgehalt. Der Process der Zellenbildung wird bei der normalen Hefe daher früher beendet sein, die Zellen werden früher ihre vollkommene Entwickelung erreichen, die Sprossverbände sich rechtzeitig trennen und sobald die Intensität der Gährung soweit nachgelassen hat, dass eine lebhafte Kohlensäureentwickelung nicht mehr stattfindet, werden die gleichzeitig ausgebildeten, specifisch schweren Hefezellen sich fest absetzen, und das Bier wird klar werden. Bei der nicht normalen, stickstoffreicheren Hefe wird in Folge der langsamen Fortnahme des Stickstoffes aus der Würze der Zellenbildungsprocess viel langsamer vor sich gehen. Da die Hefe ausserdem in Folge ihres hohen Stickstoffgehaltes sehr gährkräftig ist, wird sie gleichzeitig eine kräftige Vergährung der Würze bewirken, und es ist denkbar, dass die Vergährung die in der Hauptgährung zulässige Grenze erreicht oder schon überschritten hat, wenn die Entwickelung der Hefe in Folge der immer noch vorhandenen stickstoffhaltigen Nährstoffe noch nicht beendet ist. In diesem Falle wird sich aber die Hefe nicht, oder wenigstens nur unvollkommen absetzen. Die specifisch leichten noch unentwickelten Zellen und neuen Sprossverbände werden in dem Biere suspendirt bleiben, und das Klarwerden des Bieres wird in dem gewünschten Zeitpunkte nicht eintreten. — Es ist bekannt, dass die Hefe in manchen Brauereien nach einer kleineren, in anderen erst nach einer grösseren Anzahl von Gährungen unbrauchbar wird. Nach den bisherigen Auseinandersetzungen darf man nicht annehmen, dass diese Verschiedenheiten in der Natur der Hefe, in einer normalen oder fehlerhaften Anlage der Hefezellen begründet sind. Das frühere oder spätere Degeneriren der Hefe hängt vielmehr von der Zusammensetzung der Würze, folglich auch der des Malzes und der Gerste ab, und muss im Allgemeinen um so früher eintreten, je reicher die Würzen an assimilirbaren stickstoffhaltigen Substanzen sind. Wenn dagegen der Gehalt der Würzen an assimilirbarem Stickstoff eine gewisse Grenze nicht überschreitet, so ist der Fall denkbar, dass die Hefen einen konstanten Stickstoffgehalt behalten und für eine beliebig grosse Anzahl von Gährungen brauchbar bleiben. Ja, es ist bei stickstoffarmen Würzen denkbar, dass die Hefe von einer Gährung zur anderen bis zu einer gewissen Grenze stickstoffärmer werden kann. Gährversuche mit Hefen von verschiedenem Stickstoffgehalt, welche freilich mit den Gährungen der Brauereien wegen der Verschiedenheit der Gährungstemperaturen nicht ohne Weiteres vergleichbar sind, ergaben, dass die stickstoffärmeren Hefen nach der Gährung einen fast unveränderten Stickstoffgehalt hatten, während in den stickstoffreicheren Hefen der Gehalt an Stickstoff durch die Gährung beträchtlich verringert wurde. Hiernach ist es leicht verständlich, dass dieselbe Anstellhefe, was thatsächlich der Fall ist, in verschiedenen Brauereien ein ganz verschiedenes Verhalten zeigt. Dieselbe Hefe, welche in einer Brauerei normale Gährung

bewirkt, ist in einer anderen Brauerei nicht zu verwenden. Die stärkere Anhäufung des Stickstoffs in der Hefe bei höherem Gehalte der Würze an stickstoffhaltigen Verbindungen, die geringere Fähigkeit einer solchen Hefe, der Würze den Stickstoff zu entziehen, verbunden mit einer oft erhöhten Gährkraft der Hefe, machen die genannten, in den Brauereien häufig beobachteten Erscheinungen erklärlich. Unter degenerirter Hefe ist solche Hefe zu verstehen, welche gegen das Ende der Hauptgährung, wenn der von dem Brauer gewünschte Vergährungsgrad erreicht ist, im Schauglas keinen Bruch zeigt, sondern eine gleichmässige Trübung in dem Bier hervorruft, und die, wenn das Bier zum Fassen reif ist, nicht fest im Bottich liegt, sondern einen losen und dünnen Niederschlag bildet. Zur Regenerirung der Hefe werden 8 Kilogrm. Rohrzucker in ungefähr der gleichen Menge kochenden Wassers aufgelöst und die Lösung abgeschäumt. In einem anderen Gefäss wird 0,25 Kilogrm. Hopfen mit einer genügenden Menge Wasser gekocht, die Abkochung durchgeseiht und mit der Zuckerlösung gemischt. In diesem Gemisch werden 75 Grm. saures phosphorsaures Kali und 25 Grm. schwefelsaure Magnesia aufgelöst und dann so viel kaltes Wasser zugefügt, dass die ganze Flüssigkeit 100 Liter beträgt. Als zweckmässige Anstelltemperatur erwies sich 15^{0}. Mit dieser Flüssigkeit werden 7,5 Kilogrm. gepresster Bierhefe angestellt, und nachdem die Gährung begonnen hat, 6 Stunden lang filtrirte Luft in die Flüssigkeit geleitet. Die Gesammtgährung dauert ungefähr 10 Stunden, und die Flüssigkeit vergährt etwa bis auf 1,5^{0} B. Schliesslich wird die Flüssigkeit mit Eis gekühlt, um ein besseres Absetzen der Hefe herbeizuführen. Die Flüssigkeit wird dann von der fest am Boden liegenden Hefe abgezogen und letztere zwei Mal abgewässert.

C. Lintner jun.[1]) gibt werthvolle Beiträge zur Kenntniss der Stickstoffaufnahme durch die Hefe bei der Gährung. Zur Beantwortung der Frage, welche Rolle die Amide und die löslichen Proteine unter den in der Würze gegebenen Verhältnissen bei der Gährung als Nährstoffe für die Hefe spielen, wurde die Menge derselben in der Würze vor und nach der Gährung festgestellt. Die Bestimmung des Stickstoffes geschah in der Weise, dass durch Eindampfen und Verbrennen eines bestimmten Volumens der Gährflüssigkeit die Gesammtmenge des vorhandenen Stickstoffs und durch Fällen mit Phosphorwolframsäure (PW) in stark saurer Lösung die Menge des Proteinstickstoffs ermittelt wurde. Die Differenz aus Gesammtstickstoff und durch PW fällbaren Stickstoff wurde als den Amiden angehörig betrachtet. Während man nun, bei süssen Würzen oder Malzauszügen mit ziemlicher Sicherheit annehmen darf, dass der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Antheil der stickstoffhaltigen Bestandtheile aus Amiden besteht, ist diese Annahme weit weniger sicher bei vergohrenen Flüssigkeiten, da die bei

1) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 3; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 470.

der Gährung ausgeschiedenen Stickstoffverbindungen nur theilweise durch Phosphorwolframsäure gefällt werden. Wenn somit auch die Versuche kein Bild geben über die Art der Stickstoffbewegung bei der Gährung, so ertheilen sie doch darüber Aufschluss, wie viel Stickstoff aus jeder Gruppe fixirt, d. h. von der Hefe assimilirt, in Hefesubstanz verwendet wurde. Von den mitgetheilten Versuchen mögen folgende beiden angeführt werden:

300 Grm. Malz wurden mit 1500 Grm. 7procentiger Zuckerlösung 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, filtrirt, einmal aufgekocht. Vom Filtrat 500 Kubikcentim. mit 2 Grm. Presshefe bei 15° zum Gähren angestellt. Gährdauer 5 Tage.

Stickstoff im Filtrat.

Vor der Gährung:	0,1020	Gesammt-N	0,0301	PWN	0,0719	Amid-N
Nach „ „	0,0524	„	0,0247	„	0,0277	„
Aufgenommen:	0,0496	Gesammt-N	0,0054	PWN	0,0442	Amid-N
In Procenten:	48,6		17,9		61,5	

Würze aus Malzextract bereitet. 8,9 Proc. Maltose. 500 Kubikcentim. der Würze mit 2 Grm. Presshefe bei 17° zum Gähren angestellt. Gährdauer 4 Tage.

Stickstoff im Filtrat.

Vor der Gährung:	0,0967	Gesammt-N	0,0338	PWN	0,0629	Amid-N
Nach „ „	0,0631	„	0,0312	„	0,0319	„
Aufgenommen:	0,0336	Gesammt-N	0,0026	PWN	0,0310	Amid-N
In Procenten:	34,7		7,7		49,3	

Aus den Versuchen ergibt sich, dass von dem Amidstickstoff, welcher in überwiegender Menge vorhanden war, stets am meisten aufgenommen wurde. Wenn die Hefe also die Wahl hat zwischen Amiden und Proteinen, so nimmt sie mit Vorliebe von den ersteren auf. Die Ursache hierfür ist jedenfalls in der leichtern Diffundirbarkeit der Membran der Hefenzelle für die krystallisirbaren Amide zu finden. Aus Versuchen mit reiner Asparagin- und Peptonlösung ergibt sich, dass das Amid weit leichter assimilirbar ist. Die entstandene Alkoholmenge war in sämmtlichen Versuchen nahezu die gleiche, ebenso war die Hefenmenge überall die gleiche, nämlich etwa die 4fache Menge der Hefenaussaat. Demgemäss musste die in der Peptonlösung erzielte Hefe stickstoffärmer sein als die andern Hefen, was die Analyse auch bestätigte, welche durchschnittlich 7 Proc. Stickstoff ergab, während die in Peptonlösung gezüchtete 5,9 Proc. aufwies. — Wenn nun auch in den vorliegenden Versuchen nachgewiesen wurde, dass bei gemischter Amid- und Protein-Ernährung vorwiegend das erstere zur Ernährung der Hefe beiträgt, so wurde doch auch in allen Fällen von dem Protein aufgenommen, ja in der letzten Versuchsreihe zeigte es sich, dass von letzterem um so mehr aufgenommen wird, je mehr vorhanden ist. Da sich nun ferner zeigte, dass das Amid den Stickstoffansatz bedeutend steigert gegenüber dem Pepton (von reinem Asparagin wurden 53,7 Proc., von reinem Pepton 34,4 Proc. aufgenommen) so wäre nun in erster Linie zu untersuchen, in welcher Weise die Eigenschaften der Hefe hierd[illegible]t sind. Hayduck fand, dass eine Hefe um so gähr-

kräftiger ist, je stickstoffreicher sie ist, ferner, dass die Bierhefe gewöhnlich stickstoffreicher ist als Presshefe. Allem Anscheine nach findet die Bierhefe mehr Amide vor in der Würze, als davon in den Presshefemaischen vorhanden sind. Es ist somit sehr wohl denkbar, dass hierin die Ursache für den höhern Stickstoffgehalt der Bierhefe gegenüber der Presshefe zu suchen ist. Vielleicht ist aber ein zu hoher Stickstoffgehalt für die Presshefe gar nicht erwünscht, da ein solcher möglicher Weise eine geringere Haltbarkeit mit sich bringt, wie ja auch von der stickstoffreicheren Bierhefe behauptet wird, sie sei weniger haltbar als die Presshefe. Aber auch als Bierhefe ist möglicher Weise eine Hefe mit hohem Stickstoffgehalt bedenklich, insofern eine solche leicht in Folge ihres kräftigen Gährvermögens einen zu hohen Vergährungsgrad veranlassen kann; ferner wird eine stickstoffreiche Hefe bei der Gährung weniger Stickstoff herausnehmen, und es könnte so ein Bier entstehen, das bei einem übergrossen Stickstoffgehalt leicht empfänglich zu Krankheiten wäre.

M. Delbrück[1]) empfiehlt den Zuckergehalt der Presshefenmaischen zu steigern, um die stickstoffhaltigen Bestandtheile mehr auszunutzen.

Balke[2]) bespricht die Hefetrübung im Biere und erwähnt eine andere durch Bakterien: Sarcina, welche den Bieren einen sehr unangenehmen Geruch ertheilen, und voraussichtlich durch die Schuhe der Mälzer auf das Kühlschiff gelangen. So lange die Temperatur niedrig bleibt, also bei der Hauptgährung und Nachgährung, hat man von der Sarcina nichts zu befürchten, denn niedrige Temperaturen verhindern ihre Ausbildung. Sowie aber die Temperatur höher wird, sowie das Bier auf Schankfässer oder auf Flaschen kommt und wärmer wird, wird sie sich zahlreich vermehren, und dann entsteht die Trübung. Man kann, wenn sich die Bakterien an dem Malz befinden, sich dadurch schützen, dass einfach die Mälzer beim Verlassen der Tennen anderes Schuhzeug anlegen. Das muss jeder, der an solchem trüben Bier leidet, durchaus streng durchführen, wenn er die Plage los werden will. Zweitens kann man sich dadurch schützen, dass man die Stellhefe, in der die Bakterien häufig vorkommen, vor der Verwendung mikroskopisch untersucht. Es ist klar, dass die Sarcina in das Malz nur durch die Gerste kommt. Auf den feuchten Tennen finden sie die günstigsten Bedingungen zu ihrem Fortkommen, auch die Temperaturen sind die denkbar günstigsten. Hier wäre also ein gründliches Waschen der Gerste, wenn nöthig, unter Anwendung von schwefligsaurem Kalk angebracht.

G. Pommer und P. Ebell in Hannover (D. R. P. Nr. 28071) empfehlen den Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bezw. der Superoxyde oder Superoxyhydrate des Strontiums, Calciums, Kaliums

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 225.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 181.

und Natriums zu Bier, Wein, Most und Würze in Bottichen, Fässern oder Kühlschiffen zur Regulirung der Hefenentwickelung, sowie zu gährenden oder zu vergährenden Flüssigkeiten zur Unterdrückung der Entwickelung von Säurefermenten. Sie fanden, dass die Lebensfähigkeit der Bakterien, der Schimmel- und Hefepilze ungleich durch das Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd beeinflusst wird, und dass die Einwirkung desselben und der Superoxyde wie der Superoxydhydrate der Alkalien und alkalischen Erden (Baryum, Strontium, Calcium, Kalium, Natrium) auf organisirte und unorganisirte Fermente eine verschiedene ist. Erstere werden durch das Wasserstoffsuperoxyd und die genannten Verbindungen bei Verdünnungsgraden bereits in der Fortentwickelung gehemmt, bei denen letztere sich noch ungehindert weiter entwickeln. Bei steigendem Zusatz werden auch die letzteren in ihren Thätigkeiten gehemmt und durch höheren Zusatz völlig getödtet. — So werden in einer gährenden Flüssigkeit, welche Hefe und z. B. Milchsäurepilze in gewissen Mengen enthält, durch passenden Zusatz obiger Verbindungen zunächst die Milchsäurepilze an der Fortentwickelung gehindert bezw. getödtet, während die Hefe nicht beeinflusst erscheint. Durch weiteren Zusatz des Mittels wird auch die Thätigkeit der Hefe gehemmt und endlich völlig aufgehoben.

Dagegen zeigt Weingärtner[1]), dass Wasserstoffsuperoxyd zur Regulirung der Hefenentwicklung nicht anwendbar ist, wegen seiner Zersetzbarkeit durch lebende Hefe, und dass die Säurefermente wohl durch Wasserstoffsuperoxyd getödtet werden, aber dasselbe nicht im Stande ist, die vergährende Flüssigkeit vor weiterer Ansteckung zu schützen.

A. Schrohe[2]) beschreibt einen Schaumschieber zur Abnahme der Presshefe. — J. E. Asmussen und D. Petersen in Kopenhagen (*D. R. P. Nr. 25 380) — sowie C. Pohl in Plauen (*D. R. P. Nr. 28 207) Apparate zum Waschen und Sortiren der Hefe.

Zur Gewinnung von Hefe wird nach G. Claudon in Paris (D. R. P. Nr. 23 329) ein Gemisch von 2150 Kilogrm. Melasse mit 150 Kilogrm. mit einer Säure verzuckertem Mais mit Bierhefe bei einer Temperatur von 25° zur Gährung angestellt; wenn die Gährung im vollsten Gange ist, wird durch Kaltwasserkühler auf 18° abgekühlt und auf dieser Temperatur erhalten, bis das Aufsammeln der Hefe, welches mitten in der Dauer der Gährung beginnt, vollendet ist, Hierauf führt man die Gährung unter Erwärmen auf 26 bis 27° rascher zu Ende.

Nach L. Partenheimer in Friedeburg a. d. Saale (D. R. P. Nr. 25 211) wird Kunsthefe ganz ohne Verwendung von Malz aus gewöhnlicher süsser Brennereimaische in der Weise bereitet, dass man dieselbe der Säuerung bis auf 2° Säure nach dem Titrirapparate

1) Amerikan. Bierbrauer 1884 S. 268.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 38.

überlässt, in üblicher Weise mit Mutterhefe versetzt und die reife zur Gährung zu verwendende Hefe, anstatt wie gebräuchlich mit süsser Maische, mit einem vorher abgenommenen Theile des sauren Hefengutes anstellt.

Wie L. Hayduck[1]) berichtet, können Malzkeime in Folge ihres hohen Gehaltes an Amidstickstoff vortheilhafte Verwendung in der Hefenfabrikation finden. 100 Grm. Malzkeime wurden z. B. ungefähr 1/2 Stunde lang mit Wasser gekocht, in dem Filtrate 100 Grm. Zucker aufgelöst und die Flüssigkeit zu 1 Liter aufgefüllt. Hierzu wurden 10 Grm. Presshefe (Wassergehalt 78,35 Proc.) gegeben und die Mischung bei 17,5° zur Gährung angestellt. Der Stickstoffgehalt der Versuchsflüssigkeit betrug vor der Gährung 0,0947, nach der Gährung 0,0474 Proc. Von dem in Lösung befindlichen Stickstoffe wurden demnach von der Hefe 50,0 Proc. assimilirt. Das Gewicht der Hefe betrug nach der Gährung 39,7 Grm., also das Gewicht der neu gebildeten Hefe 29,7 Grm. (Wassergehalt 79,7 Proc.). Die Verwendung der Malzkeime in der Presshefenfabrikation wird sich am einfachsten in der Weise ausführen lassen, dass zu der concentrirten, im Gährbottiche befindlichen Maische die Abkochung von Malzkeimen in solcher Menge zugesetzt wird, bis der gewünschte Verdünnungsgrad der Maische erreicht ist. Eine vorhergehende Trennung der Flüssigkeit von den ausgekochten Malzkeimen wird jedoch nicht umgangen werden können, weil die faserigen und leichten Malzkeime eine Decke bilden und leicht den Hefenauftrieb hindern können.

Nach F. A. Reihlen in Stuttgart (D. R. P. Nr. 26 337) wird eine sogen. Gährfaser zubereitet, indem man fein zertheilte Pflanzenfasern wie Holzstoff oder Sägespäne mit der zu vergährenden oder bereits theilweise vergohrenen noch zuckerhaltigen Flüssigkeit anfeuchtet und der Luft aussetzt. Es sollen sich dann aus derselben reine Hefepilze auf der Faser niederschlagen und sich auf ihr als geeignetem Nährboden weiter entwickeln. Man kann statt dessen auch direkt rein gezüchtete Hefepilze auf der Faser aussäen, indem man sie vorher in der zum Befeuchten dienenden Flüssigkeit vertheilt. Die Gährfaser lässt sich an Stelle der Hefe bei jeder Art Gährung zur Gewinnung von Alkohol, Bier, Wein, Champagner sowie zum Umgähren von Bier, Wein und Obstwein verwenden. Nach der Gährung wird sie nebst der gebildeten Hefe wieder durch Filtration entfernt. Sie kann durch Waschen gereinigt und dann wieder zu neuen Gährungen benutzt werden. (Diese Angaben bedürfen sehr der Bestätigung. F.)

M. Delbrück[2]) empfiehlt die Verwendung von Bitterstoffen zu der Bereitung von Kunsthefe, namentlich des Hopfens. Da guter Hopfen zu theuer ist, so wird der Anbau ordinärerer Sorten vorgeschlagen.

---

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 232 und 981.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 746.

E. Wurm[1]) untersuchte den Einfluss des Wassers auf die Gährung und fand, dass geringe Mengen Kochsalz im Wasser (bis zu 0,5 Proc.) nicht nur nicht der Gährung schädlich sind, sondern dieselbe sogar etwas begünstigen, was mit der Beobachtung, welche Balling in der Praxis machte, übereinstimmt. Selbst 1 Proc. Kochsalz schädigt weder die Hefe-Entwicklung, noch Alkoholbildung. Erst bei 1,5 Proc. Kochsalz findet eine nachweisliche Hinderung statt, welche aber bei 2,5 Proc. Chlornatrium, also dem Salzgehalte des Meerwassers, erst ungefähr 25 Proc. beträgt. Die Milchsäurebildung wird durch Kochsalzzusatz bis 2,5 Proc. weder geschädigt, noch gefördert. — Chlormagnesium wirkt dagegen schon in geringen Mengen hemmend auf die Hefevermehrung und Alkoholbildung.

G. Francke[2]) bespricht die häufig vorkommenden Fehler in der Presshefefabrikation. Häufig kommt es vor, dass die Anstellhefe noch nicht reif ist, wenn die Maische schon gekühlt ist, und dass diese noch einige Stunden stehen muss, bis die Hefe verwendet werden kann. Der Säurezusatz muss dann der Maische sofort gegeben werden, nicht erst bei Zusatz der Hefe, wie es manchmal geschieht (vgl. J. 1883. 836). Besser ist es aber, wenn man sich in der Hefenführung so einrichtet, dass dieselbe zur Reife gelangt, wenn die Maische gekühlt ist, um sofort den Bottich fertig zu machen. — Eine Hefenmaische darf nicht langsam, wie eine Spiritusmaische, sondern muss schnell und kräftig angähren. Demnach ist die Anstelltemperatur zu wählen, jedenfalls nicht unter 22°, bei Maischen solcher Concentration, wie sie die Raumsteuer gebietet, nicht über 25°. Oertliche Verhältnisse, Material der Bottiche u. dergl. sprechen hier so viel mit, dass jeder Fabrikant die Anstelltemperatur nach seinem Gutdünken wählen muss. Nur so viel scheint nothwendig zu sein, dass die Wärmegrade, in denen eine intensive Gährung stattfindet, also 30° erreicht werden müssen, um nicht nur ein haltbares, sondern auch gährkräftiges Produkt zu erzielen. Temperaturen über 32° sind jedenfalls zu vermeiden, weil hier Kahm- und Essigpilz sich schon in bedenklicher Weise anfangen zu entwickeln.

Die Schlempe hat für Presshefefabriken einen sehr verschiedenen Werth, da nach Moscicki[3]) dieselben 8 bis 23 Proc. assimilirbaren Stickstoff enthalten; letzterer Gehalt wurde bei Verwendung von Lupinen erhalten; die Trockensubstanz der Wicken enthielt 4,6, die der Lupinen 7,6 Proc. Gesammtstickstoff. Maischversuche ergaben, dass von dem in Lösung befindlichen Stickstoff bei den Wicken 58 Proc., bei den Lupinen 80 Proc. assimilirbar waren; beide, namentlich aber die Lupinen, sind demnach entschieden zur Hefebildung höchst passende Materialien.

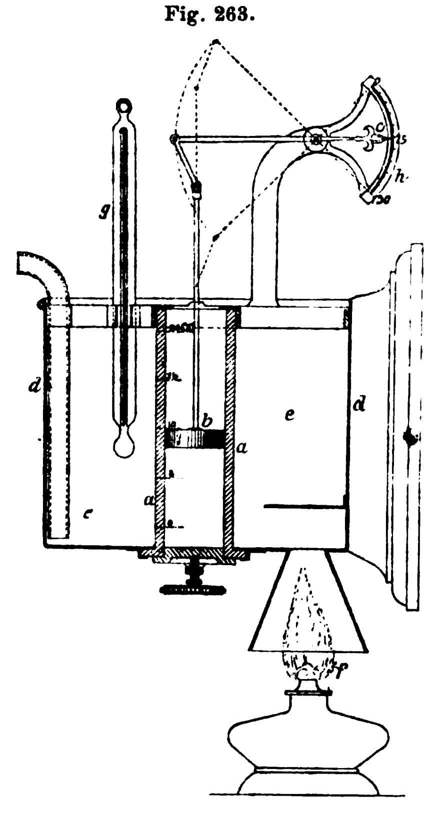
C. Skora[4]) ist der Ansicht, dass die Schaumgährung nur

1) Populäre Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 2, 100 und 161.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 230 und 726.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 232.
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 22.

ihren Ursprung in der Säure der Hefe hat, dass also zu einer Hefe mit vieler Säure eine entsprechend zuckerhaltige Maische gehört, und dass umgekehrt zuckerarme Maischen nur Hefe mit geringer Säure vertragen.

E. Koelitz in Elmshorn (*D. R. P. Nr. 29 289) bringt, um die Gährkraft von Hefe oder die Gährfähigkeit verschiedener Mehle zu bestimmen, in die Röhre *a* (Fig. 263) seines Apparates von unten 5 Kubikcentim. eines dem Brodteige ähnlichen Gemisches von Mehl, Wasser und Hefe. Dann wird der durch einen Mantel *d* gebildete Raum *e* mittels der kleinen Flamme *f* auf die gewünschte Temperatur gebracht, welche durch ein Thermometer *g* abgelesen werden kann. Durch die nun eintretende Gährung steigt der Kolben *b* nach oben, so dass der damit verbundene Zeiger *c* auf dem Zifferblatte *h* die Zahl angibt, welche der Ausdehnung des Teiges entspricht.

Fig. 263.



Zur einfachen Beurtheilung der Hefe legt O. Meyer[1]) eine etwa 25 Millim. dicke Kugel aus Hefe in ein Glas mit Wasser von 25°; kräftige Hefe steigt in Folge der Kohlensäureentwicklung innerhalb 2 Minuten an die Oberfläche.

E. Meissl[2]) tritt den Ausführungen Hayduck's (J. 1883. 839) über die Prüfung der Hefe auf Gährkraft entgegen. Um die, durch die Verschiedenheit der Trinkwässer bedingten Unterschiede zu vermeiden, werden jetzt 50 Kubikcentim. eines Gemisches, welches aus 70 Th. destillirtem Wasser und 30 Th. einer gesättigten Gypslösung besteht, zur Lösung der 4,5 Grm. Zuckerphosphatgemische benutzt. Da das destillirte Wasser bald mehr, bald weniger Luft enthält, und dieser Umstand nicht ohne Einfluss auf die Gährung ist, muss das gypshaltige Ge-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 40.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 129 und 389.

misch immer erst mit Luft gesättigt werden, was durch Schütteln oder durch Einleiten von Luft leicht gelingt. Dieses präparirte Wasser hat eine Härte von 23 bis 25° (Fehling), ist also härter als gutes Trinkwasser, wirkt aber doch genau so wie das bisher angewendete Wiener Hochquellenwasser von 9 bis 10° Härte. Es scheint, dass der grössere Kalkgehalt des gegypsten destillirten Wasser nothwendig ist, um die kleinen Mengen von Magnesia zu ersetzen, die in jedem Trinkwasser enthalten sind und zur Ernährung der Hefe beitragen. Am besten wäre es allerdings gewesen, der Gährflüssigkeit auch Magnesia zuzusetzen, dies schien aber unnöthiger Weise die Methode zu erschweren, da man auch ohne diesen Zusatz dieselben befriedigenden Resultate wie mit Trinkwasser erhielt.

Meissl theilt eine grosse Anzahl von Versuchen mit, nach denen sein Verfahren weit zuverlässigere Resultate gibt, als das von Hayduck[1].

E. Ch. Hansen und A. Törgensen[2]) verwerfen die von Wiesner angegebene Prüfung der Hefe.

B. *Wein.*

Nach umfassenden Versuchen von F. Nobbe[3]) sind die Samen des Weinstockes in der Regel nur in geringem Procentsatze keimfähig und ist ausserdem ihre Keimungsenergie sehr schwach. Während Kleearten, Getreide u. dgl. bereits in 2 bis 3 Tagen die grösste Anzahl der überhaupt keimfähigen Samen im Keimbette zu entwickeln pflegen, wurde dieses bei den Weinbeeren, wie bei den Samen vieler Bäume und Sträucher, erst nach Verlauf mehrerer Wochen und selbst Monate erreicht. Die Samen hochedler Weinsorten scheinen ein schwächeres Keimungsvermögen zu besitzen als diejenigen gemeinerer Sorten. Frisch den Beeren entnommene, gut gereifte Traubenkerne keimten am besten, dagegen hatten an der Luft stark getrocknete Weinbeersamen an ihrer an sich geringen Keimkraft Einbusse erlitten. Auch Nachreife der Samen in den Beeren bis zum rosinenartigen Eintrocknen der letzteren übte eher einen nachtheiligen Einfluss auf die Lebenskraft. Temperaturerhöhung des Keimbettes über 18° bis 20° hinaus (bis zu 25 und 30°) war ohne förderlichen Erfolg. Eine schwache Gährung der Samen in den Trestern (2 bis 3 Tage lang) übte einen günstigen Einfluss auf die Keimung der unmittelbar darauf ausgesäeten Traubenkerne, eine 6 Tage lang andauernde Einwirkung dieser Vorgänge zerstörte die Keimkraft der Kerne vollständig.

Zur Beseitigung von Pilzkrankheiten und schädlichen Insekten, namentlich der Reblaus in Weinpflanzungen u. dgl., lässt L. Starck in Mainz (D. R. P. Nr. 26 509) Naphtalin, Schwefelkohlen-

---

1) [illegible] rift f. Spiritusindustrie 1884 S. 135 und 221.
[illegible] Journ. 252 S. 420.
[illegible] ftl. Versuchsst. 30 S. 229.

stoff, Theerwasser u. dgl. von zerkleinertem Moostorf aufsaugen, welcher von derselben 500 Proc. aufnehmen kann, ohne sein Volumen zu ändern, und bringt das humusartige Gemisch in den Boden oder auch in unmittelbare Nähe der Wurzeln und Stämme. Bei Anwendung sehr flüchtiger Vertilgungsmittel (wie Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoffwasser, Kohlenwasserstoffen) kapselt man das Gemisch derselben mit Torf in Papier ein, legt dieses zwischen die Wurzelsträhnen, durchsticht die Kapsel mit einem gabelförmigen Instrumente und bedeckt sie mit Erde. Die Verflüchtigung geht hierbei nur ganz allmählich von statten, so dass die Papierkapseln sich besonders dazu eignen, die Rebläuse u. dgl. von noch gesunden Pflanzungen fern zu halten.

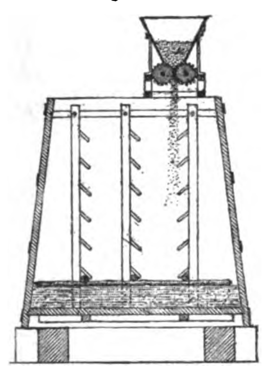
Van Tieghem[1]) bespricht die Krankheit des Weinstockes, Pourridié genannt.

Michel Perret[2]) empfiehlt ein von ihm seit 20 Jahren mit Erfolg eingeschlagenes Verfahren, um die bei der Alkoholgährung des Mostes mit den Trestern sich einstellenden Uebelstände zu vermeiden. Der Theil der Trauben, welcher einer Zerquetschung entzogen ist, erleidet keine vollständige Ueberführung seines Zuckers in Alkohol; verlängert man aber die Dauer des Gährungsprocesses, um eine völlige Umwandlung des Zuckers in Alkohol zu erzielen, so entsteht durch Endosmose des Alkoholes durch die Haut der Weinbeeren ein Verlust desselben bis zu 10 Proc. des Alkoholgehaltes. Bei Verlängerung des Gährungsprocesses tritt ferner in Folge der Berührung der oben auf dem Moste schwimmenden Trester mit der Luft Essiggährung ein. Lässt man aber trotz dieser Uebelstände die Gährung so lange vor sich gehen, bis aller Zucker in Alkohol übergeführt ist, so bilden sich auf den oben schwimmenden Trestern Schimmelpilze, welche dem Weine einen widerlichen Geschmack verleihen. Will man jedoch diese Folgen vermeiden und kürzt die Dauer der Gährung ab, so wird ein Wein erzielt, welcher nicht haltbar ist und ungleichmässig ausfällt. — Nach Perret werden diese Missstände durch die ungleichmässige Vertheilung der Trester im Moste hervorgerufen. Während die Gährung, je näher dem Boden der Kufe um so langsamer vor sich geht, vollzieht sie sich an der Oberfläche, welche von den Trestern bedeckt ist, sehr lebhaft. — Perret's Einrichtung bezweckt eine gleichmässige Vertheilung der Trester im Moste; dadurch soll erreicht werden, dass die Gährung bereits nach 6 Tagen vollendet ist, Temperaturverhältnisse, wie sie zur Zeit der Weinlese herrschen, vorausgesetzt. Der Wein wird reicher an Alkohol, da bei der Kürze des Gährungsprocesses die Endosmose des Alkoholes durch die Schalen der Beeren vermindert wird. Die Extraction der Schalen ist trotz der geringen Zeit eine vollständige, da dieselben inniger mit dem Moste in Berührung gelangen. Essig- und Schimmelbildung sind ausgeschlossen, da die Trester nicht an die Oberfläche des Mostes gelangen

1) Annal. industr. 1884 Bd. 2 S. 802.
2) Génie civ. 5 S. 343.

können, mithin nicht mit der Luft in Berührung kommen. Perret gibt seinem Apparate die in Fig. 264 ersichtliche Einrichtung: In einer Kufe, wie man solche auch sonst zu diesem Zwecke nehmen würde, sind 6 aufrechte Pfeiler angebracht; jeder ist mit 6 schräg nach unten gerichteten Haken versehen, welche je 25 Centim. von einander entfernt sind. 6 aus 6 bis 8 Centim. von einander entfernten Leisten gefertigte Hürden sind derart in der Kufe angebracht, dass sie beim Füllen derselben in die Höhe steigen können, aber nur so weit, wie es die Widerhaken der Pfeiler gestatten, so dass durch diese Hürden ein Emporsteigen der Trester verhindert wird. Unter die oberste Hürde legt man zweckmässig eine dünne Schicht Stroh, um durch die wallende Bewegung, welche im Bottiche während der Gährung herrscht, mit emporgerissene vereinzelte Beeren zurückzuhalten. Beim Abziehen des Weines senken sich die Hürden mit den dazwischen liegenden Trestern zu Boden, indem sie von den schrägen Widerhaken hinuntergleiten.

Fig. 264.



H. Müller[1]) hat gefunden, dass die Gährung des Mostes um so rascher beendet ist, je höher die Temperatur ist, gleichviel ob der Most reich oder arm an Zucker ist. Bei niedriger Gährtemperatur verläuft die Gährung gleichmässig und dauert sehr lange, bei höherer Temperatur wird sie rasch eine stürmische, lässt aber bald wieder schnell nach. Der höchste Grad stürmischer Gährung wurde bei 27° beobachtet. Der Alkoholgehalt eines bei verschiedenen Temperaturen vergohrenen Mostes war bei:

9°	= 14,05 Grm. in 100 Kubikcentim.	= 17,29 Vol.-Proc.
18°	= 12,22 „ „ „	= 15,09 „
27°	= 9,88 „ „ „	= 12,23 „
36°	= 7,21 „ „ „	= 8,96 „

Alle bei diesen Temperaturen erhaltenen Weine wurden zeitig von der Hefe genommen, klärten sich bald völlig und blieben bis zu ihrer Untersuchung, welche ein halbes Jahr später erfolgte, klar, obgleich sie während dieser Zeit verschiedenen Temperaturen ausgesetzt waren. Durch Benutzung einer hohen Gährungstemperatur wird es mithin möglich sein, die Gährung so zu leiten, dass aus Mosten von einigermaassen hohem Zuckergehalt Weine erzielt werden, welche neben verhältnissmässig geringen Mengen von Alkohol in Folge der Anwesenheit unvergohrenen Zuckers noch süss sind und dennoch nicht weiter vergähren. Die ziemlich verbreitete Ansicht, hohe Gährtemperatur mache die Weine feuriger und stärker, ist dagegen irrig.

1) Weinlaube 1883 S 493.

A. Rommier[1]) empfiehlt den Zusatz von durch Kulturen gereinigter Weinhefe zum Moste besonders zur Abkürzung der Gährung, wenn die Jahreszeit ziemlich kalt ist. Bei der Vergährung von 4 Kilogrm. bereits Ende August reifer Trauben wurde eine Abkürzung von 8 Stunden durch den Zusatz von Weinhefe erreicht. Die Temperatur des Mostes betrug 23°, während die der Luft 22° erreichte. Bedeutendere Erfolge wurden mit der Weinhefe erzielt bei einem zweiten, Ende September und Anfang Oktober stattfindenden Versuche, welche in der Weise ausgeführt wurden, dass der Most verschiedener Weinsorten theilweise mit, theilweise ohne Zusatz von Weinhefe vergährt wurde. Die den Most enthaltenden Flaschen waren am 29. September bei 20° gefüllt und dauerte die Vergährung ohne Zusatz von Hefe 4 Wochen, dagegen mit Hefenzusatz höchstens 8 Tage.

E. Mach[2]) bespricht die Verwendung des Wasserstoffsuperoxydes in der Kellerwirthschaft. Er findet, dass in Most oder Wein insolange keinerlei Gährungserscheinungen auftreten und sich weder Kuhnen noch Essigpilze entwickeln, als derselbe noch unzersetztes Wasserstoffsuperoxyd enthält. Absolut conservirend wirkt dasselbe hingegen nicht, doch wird der Wein durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd insofern haltbarer, als er in Folge der durch das Wasserstoffsuperoxyd bewirkten Ausscheidungen von eiweissartigen und sonstigen, die Ernährung der Fermentorganismen bedingenden Stoffen reifer und fertiger wird und ferner die im Weine suspendirt gewesenen Gährungsorganismen durch das Wasserstoffsuperoxyd theils getödtet, theils wenigstens in ihrer Lebensfähigkeit beeinträchtigt werden.

J. Nessler in Karlsruhe (*D. R. P. Nr. 29 590) beschreibt einen Apparat zum Einschwefeln von Wein, — Scheinert und Nicolai in Berlin (*D. R. P. Nr. 28 988) einen solchen zur Hefenabsonderung bei der Schaumweinfabrikation.

E. J. Maumené[3]) fand in verschiedenen Weinen 0 bis 2 Milligrm. Mangan im Liter.

Trübe neue Weine bespricht J. Nessler[4]). Enthält der Most viel Zucker, so entstehen oft gegen das Ende der Gährung hin sehr kleine Hefezellen, welche sich dann, wenn die Gährung ganz oder beinahe beendet ist, nur sehr langsam absetzen. Wurde die Gährung durch Schwefligsäure, durch Entfernen eines Theiles der Hefe, durch niederen Wärmegrad beim Herbsten oder im Keller oder aber durch Essigsäure, welche vor, bei oder nach dem Keltern durch Einwirkung der Luft entstanden ist, verzögert, so kann jetzt der Wein noch erhebliche Mengen von Zucker enthalten; das Klarwerden desselben wird durch die noch andauernde langsame Gährung verhindert. Die Essigsäure verzögert die weingeistige Gährung, aber nicht die Schleimbildung aus Zucker.

---

1) Compt. rend. 98 S. 1594; 99 S. 879.
2) Industrieblätter 1884 S. 289.
3) Compt. rend. 99 S. 1056.
4) Industrieblätter 1884 S. 76.

Schleim, welcher das Klarwerden des Weines verhindert, ist sehr häufig im neuen Wein enthalten. Derselbe kann auch ohne Mitwirkung von Essigsäure entstehen, unzweifelhaft aber wird in sehr vielen Fällen die Schleimbildung und in Folge dessen das Trübbleiben der Weine durch Essigsäure bedingt. Wir haben also alle Ursache, zerstampfte Trauben, welche nicht gleich gekeltert werden, und den neuen Wein vor Luft zu schützen, um die Essigsäure abzuhalten. — Junge Weine, welche schon annähernd klar waren, können wieder trüber werden durch Zersetzung eines Theiles der Hefe, welche sich schon dicht zusammengesetzt hatte, oder durch die Einwirkung der Luft. Ersteres tritt fast nur bei schwächeren Weinen auf und ist oft mit Schleimbildung verbunden (1882er Weine). Letzteres ist besonders oft dann der Fall, wenn die Trauben theilweise faul waren und nicht unmittelbar nach dem Herbsten gekeltert wurden. — Ist der Wein gesund und ganz oder fast ganz vergohren und enthält er nur sehr kleine Hefezellen, so klärt er sich nach und nach von selbst. Lassen wir ihn in ein eingebranntes Fass ab, so wird das Klarwerden beschleunigt und wenn noch sehr wenig Zucker vorhanden ist, so ist eine etwa später eintretende schwache Nachgährung nicht von grossem Belang. Enthält der Wein in Folge unterbrochener oder verzögerter Gährung noch erhebliche Mengen von Zucker, so kann sowohl das blosse Zuwarten, als auch das Ablassen in ein eingebranntes Fass sehr nachtheilig werden. Die Hauptmenge der Hefe hat sich abgesetzt und kann sich, wenn sie im Wein bleibt, besonders bei schwächeren Weinen und in einem schlechten Keller theilweise zersetzen. Der Wein kann schleimig und noch stärker trüb werden, sobald wärmere Witterung eintritt. Da der Wein selbst nur mit wenig Hefe in Berührung ist, so können jetzt Schleim- und Milchsäurepflänzchen die Oberhand gewinnen und der Zucker kann, statt in Weingeist, zum Theil in Schleim und in Milchsäure übergeführt werden. Ist die Luft nicht vollkommen von der Oberfläche abgehalten, so entsteht jetzt leicht viel Essigsäure, noch besonders, wenn der Wein schon davon enthielt. Lassen wir den Wein in ein eingebranntes Fass ab, so kann die Gährung ganz unterbrochen werden; wenn aber ein Theil der Schwefligsäure sich entfernt oder zu Schwefelsäure oxydirt und wärmere Witterung eintritt, so kann wieder eine starke Gährung beginnen oder der Zucker kann auch in Schleim, Milchsäure oder andere schädliche Produkte übergehen. Die Gefahr, dass der vorhandene Zucker unter Umständen gefährlich werden kann, ist um so grösser, als die Gährung durch die Schwefligsäure oft bis in den Sommer hinein abgehalten wird und jetzt leicht eine ungünstige Zersetzung des Zuckers eintreten kann. — Enthält der Wein in Folge der Einwirkung von Essigsäure oder der Zersetzung der Hefe irgend erhebliche Mengen von Schleim, so wird er beim Zuwarten nicht oder doch erst in vielen Monaten klar, ja der Schleim oder die Essigsäure können noch so weit zunehmen, dass der Wein zäh wird wie Eiweiss und sogar in Essig übergeht. Hat die Hefe schon begonnen sich zu zersetzen und wieder in die Höhe zu steigen, so kann ein weiteres Abwarten nur schäd-

lich und nicht nützlich sein. — Enthält der Wein Stoffe von faulen Beeren und Kämmen in Lösung, welche durch die Einwirkung der Luft braun und unlöslich werden, so kann ein Abwarten nützlich, aber auch schädlich werden. Die braunwerdenden Stoffe werden durch die Hefe ausgefällt. Ist der Wein sonst ganz gesund und ist viel ganz gesunde Hefe vorhanden, so hat der Wein bei spätem Ablassen weniger die Eigenschaft braun zu werden als bei frühem Ablassen, ja das spätere Trübwerden des Weines kann durch frühzeitiges Aufrühren der Hefe beseitigt oder doch wesentlich vermindert werden. Solche Weine enthalten aber meist nur verhältnissmässig wenig Hefe, welche zudem noch mit fauligen Stoffen gemischt ist. Zersetzt sich die Hefe (wobei Schleim, zuweilen in diesem Fall auch bittere Stoffe entstehen), steigen diese Zersetzungsprodukte in dem Wein in die Höhe und bilden sich in diesem noch durch Einwirkung der Luft höchst feinvertheilte, braune, unlösliche Stoffe, so erhält man einen Wein, den man nur sehr schwer oder auch nicht mehr in brauchbaren Zustand bringen kann. — Nessler bespricht dann die verschiedenen Schönungsmittel, Hausenblase, spanische Erde u. dgl.

Senderens[1]) empfiehlt das Erhitzen von Rothwein auf 60 bis 65°, um denselben zu conserviren (vgl. S. 997).

J. Moritz[2]) untersuchte die Inversion des Rohrzuckers im Wein. Alkohol verlangsamt die Inversion, Zunahme der Temperatur und Hefenmenge beschleunigt sie, ebenso die Gegenwart von Weinsäure. Die Bestimmung des Invertzuckergehaltes in einem 2 Jahre alten Schaumweine ergab, dass sämmtlicher Rohrzucker in Invertzucker übergegangen war. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die günstige Einwirkung, welche langes Lagern auf die Schaumweine ausübt, zum grossen Theil auf dem allmählichen Uebergange des Rohrzuckers in den mild süss schmeckenden Invertzucker beruht. Falls es möglich würde, durch passende Behandlung der Schaumweine in kürzerer Zeit denselben Vorgang zu vollenden, so würde darin für die Schaumweinfabrikation ein sehr grosser Vortheil liegen (vgl. S. 748).

Nach Versuchen von J. Nessler[3]) und M. Barth[4]) ist es angezeigt, die bei der Glycerinbestimmung in Weinen erhaltenen analytischen Resultate ohne jede Correctur anzunehmen, bei der Ausführung der Bestimmung sich möglichst genau an die anerkannt gute Neubauer-Borgmann'sche Methode (J. 1878. 909) zu halten, dabei insbesondere sorgfältigst jene Einzelheiten zu beobachten, welche Glycerinverluste durch ungenügendes Auslaugen und Verflüchtigen auf das geringste Maass zurückführen und der Beurtheilung die Borgmann'schen (J. 1883. 855) Zahlen über das Verhältniss von Weingeist zu Glycerin zu Grunde zu legen. Auch für den Vergleich des Gesammtextractes mit der Summe der einzeln bestimmten Extractbestandtheile,

1) Compt. rend. 97 S. 1502.
2) Landwirthschaftl. Jahrb. 1884 S. 929.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 330.
4) Pharm. Centralh. 1884 S. 483.

soweit ein solcher Vergleich überhaupt Berechtigung hat, ist die uncorrigirte Zahl für Glycerin in Betracht zu ziehen; denn bei der Extractbestimmung wird während des Eindampfens des Weines auf dem Wasserbade und des Trocknens im Kasten eine ungefähr entsprechende Menge Glycerin verflüchtigt, wie bei der Glycerinbestimmung. — Unter den bei der Bestimmung des Glycerins besonders zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln hebt Nessler hervor: Vermeiden des wallenden Siedens bei jedem Eindampfen, Beigabe von etwa 3 Grm. feinem Sand zu dem mit Kalk versetzten Eindampfrückstande, vollständiges Losarbeiten des letzteren von den Schalenwandungen unter Befeuchten mit etwas Weingeist und Verreiben zu Brei von ganz gleichmässig feinem Korn, nach Beigabe von etwa 40 Kubikcentim. Weingeist Erhitzen des Ganzen unter Umrühren bis nahe zum Siedepunkte des Weingeistes; Auswaschen des Kalkniederschlages mit so viel heissem Weingeist, dass die Gesammtmenge davon etwa 100 Kubikcentim. beträgt, Klären der Alkoholätherabscheidung in verschliessbaren Cylindern, Eindunsten der alkohol-ätherischen Lösung in Glasgefässen mit verticalen Wänden von mindestens 40 Millim. Höhe, etwa halbstündiges Trocknen des Rückstandes im Extracttrockenkasten.

Zur Prüfung der Weine auf Rohrzucker bestimmt L. Medicus[1]) den Zuckergehalt nach Allihn-Soxhlet vor und nach der Inversion (vgl. S. 752).

Ein in Spanien verwendetes Weinfärbmittel enthielt nach Jay[2]) neben Anilinfarben 1,6 Proc. Arsenigsäure. — Zur Nachweisung von Theerfarbstoffen im Wein werden 20 Kubikcentim. desselben mit Ammoniak versetzt, dann noch 3 bis 4 Kubikcentim. Amylalkohol zugefügt; nach kurzem Schütteln schwimmt letzterer über dem Weine, indem er eine mehr oder minder deutliche rosa Färbung annimmt, wenn der Wein gefärbt ist, dagegen vollkommen farblos bleibt, wenn das nicht der Fall ist. Hat man es nur mit sehr kleinen Mengen fremder Farbstoffe zu thun, und man arbeitet, um sie zu entdecken, mit einem sehr beträchtlichen Volum des Weines, so erscheint der Amylalkohol oft farblos, obgleich er den Farbstoff enthält; dieser Amylalkohol muss abgegossen, filtrirt und in Gegenwart einer Seidenquaste vorsichtig verdampft werden, um so den Farbstoff zu fixiren. Wenn unter diesen Bedingungen die Seide rosa gefärbt wird, kann man sicher sein, dass der Wein einen künstlichen Farbstoff enthält und wahrscheinlich ein Produkt aus der Steinkohle. Die Aenderung des Verfahrens bezieht sich auf das Verhältniss des zugefügten Ammoniaks zum Wein, welches bis zur Gleichheit des Volumens steigen kann. Hierbei bleiben gewisse Farbstoffe, die das erste Verfahren deutlich nachweist, vollkommen unbeachtet. Jay stellte Versuche an mit Purpurin, Purpre d'oseille, Rouge de Bordeaux, Rouge de Biebrich, Ponceau und Orange Poirrier

1) Repert. analyt. Chemie 1884 S. 327.
2) Bullet. de la Soc. de chim. 42 S. 167 u. 207.

Nr. 3 und nahm zu jedem Versuche 100 Kubikcentim. eines reinen Weines. 2 Kubikcentim. Ammoniak genügen, um diese Flüssigkeit deutlich alkalisch zu machen. Wurden dagegen 10,20 und 50 Kubikcentim. Ammoniak den 100 Kubikcentim. Wein zugesetzt, der die Farbstoffe enthielt, so wurden dieselben nicht wieder aufgefunden, selbst wenn sie in noch grösseren Mengen als bei den vorhergehenden Versuchen anwesend waren. Aus des Verf. Versuchen geht hervor, dass das erste Verfahren ermöglicht, Purpurin und Purpre d'oseille in Mengen von 0,00015 Grm. im Liter und Rouge de Bordeaux, de Biebrich und Ponceau in solchen von 0,0015 im Liter nachzuweisen, während die oben angegebene Aenderung sie nicht nachweist und zwar die ersteren bei 0,0003 Grm. im Liter und die anderen bei 0,0025 Grm. im Liter. Orange Poirrier Nr. 3 verhielt sich auf dieselbe Weise in dem einen wie in dem anderen Falle, bei einer Minimalmenge von 0,001 Grm. im Liter [1]).

Nach C. Amthor [2]) kommt zum Weinfärben als „Teinte bordelaise" ein französischer Farbstoff vor, der aus eingedicktem Johannisbeersaft mit etwa 4 Proc. Alkohol besteht. Das „Rouge végétale", ebenfalls ein Färbemittel, kann auf folgende Weise erkannt und vom Fuchsin unterschieden werden: 100 Kubikcentim. des verdächtigen Weines werden durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether geschüttelt. Der ätherische Auszug wird in einem Schälchen mit einem Faden weisser Wolle zusammen verdunstet. Bei Gegenwart von Rouge végétale wird der Faden ziegelroth gefärbt, beim Befeuchten mit Ammoniak vorübergehend violett, später schmutzigfarben. Wird statt Aether Essigäther genommen, so wird der Faden rosenroth gefärbt, durch Ammoniak dann violett. Durch Amylalkohol lässt sich das Rouge végétale ebenso wie das Fuchsin ausschütteln. Bei Gegenwart von Fuchsin wird die amylalkoholische Lösung durch Zusatz von Ammoniak entfärbt, dagegen bei Gegenwart von Rouge végétale zeitweilig violett. Bei gelindem Erwärmen und Schütteln entzieht in letzterem Falle das Ammoniak dem Amylalkohol die Farbe und wird dunkelbraun bis dunkelfeuerroth gefärbt. Auf Zusatz von Essigsäure verschwindet die Farbe fast gänzlich. — Unter dem Namen Safransurrogat wird seit einigen Jahren eine gelbe Theerfarbe verkauft, die zum Gelbfärben von Liqueuren, Makkaroni u. dergl. dient. Eine Mischung desselben mit einem blauen Farbstoffe dient als Smaragdgrün zum Färben von Liqueuren; eine Mischung mit Anilinroth führt den Namen Carminsurrogat. Das Safransurrogat besteht aus Nitrokreosolkalium mit einem Zusatz von 40 Proc. Salmiak.

Nach J. Nessler und M. Barth [3]) werden zu der Bestimmung des Fuchsins im Rothwein 100 Kubikcentim. Rothwein in einem etwa 180 bis 200 Kubikcentim. fassenden verschliessbaren

---

1) Vgl. Archiv der Pharm. 222 S. 785.
2) Schweizer Wochenschrift 22 S. 143.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 318.

Cylinder mit 5 Kubikcentim. starken Ammoniaks alkalisch gemacht, mit 30 Kubikcentim. Aether durchschüttelt und unter fest aufgesetztem Stopfen einige Zeit zur Trennung der ätherischen Schicht von dem Wein stehen gelassen. Die Trennung geht in Cylindern von etwa 30 Millim. Weite ziemlich rasch und vollständig vor sich, auch wenn man bis zur Bildung einer vollständigen Emulsion durchgeschüttelt hatte. Man giesst nun 20 Kubikcentim. der klaren ätherischen Flüssigkeit ab, ohne zu filtriren und dunstet in einem Porzellanschälchen über einem weissen Wollfaden von genau 5 Centim. Länge bei gewöhnlicher Temperatur ein. Der während des Verdunstens zum Theil am Rande der Porzellanschale sich ansetzende Rückstand wird durch leichtes, vorsichtiges Umschwenken wieder in dem noch nicht verdunsteten Aether gelöst und so der etwa extrahirte Farbstoff so gut wie vollständig auf der Faser des Wollfadens fixirt. Zeigt der Wollfaden eine rosa oder rothe Färbung, so wird deren Intensität durch colorimetrischen Vergleich mit Fäden von bekanntem Fuchsingehalt bestimmt, die man sich am besten auf folgende Weise dauernd brauchbar herstellt: Man löse 10 Milligrm. Fuchsin unter gelindem Erwärmen in etwa 50 Kubikcentim. wässeriger Flüssigkeit, welche etwas Citronensäure und etwas Weingeist enthält, lasse erkalten und bringe diese Lösung auf 100 Kubikcentim. Die Flüssigkeit entspricht einem Fuchsingehalt von 10 Grm. im Hektoliter. Durch geeignete Verdünnung, am besten mit Weiss- oder fuchsinfreiem Rothwein, stelle man sich Flüssigkeiten her, welche einem Gehalt von 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2 Milligrm. Fuchsin im Hektoliter entsprechen und behandle je 100 Kubikcentim. dieser Flüssigkeiten genau nach der oben angegebenen Methode; man wird finden, dass, wenn aller Farbstoff aus 20 Kubikcentim. der ätherischen Fuchsinlösung auf den 5 Centim. langen Wollfäden fixirt ist, sich 5 Milligrm. Fuchsin im Hektoliter noch deutlich, 2 Milligrm. im Hektoliter soeben noch nachweisen lassen. — Die so bereiteten Wollfäden lassen sich mit je einem gleich langen etwa 3 Millim. breiten Stückchen rein weissen Cartons in Glasröhrchen von 5 Millim. lichter Weite und etwa 80 bis 90 Millim. Länge so einschmelzen, dass der Carton die Unterlage des Fadens bildet und auf der vom Faden abgewandten Seite den der Färbung entsprechenden Fuchsingehalt verzeichnet trägt. Werden diese Vergleichsproben in einem Glasgefäss mit geschwärzten Wänden oder in einem geeigneten Kästchen aufbewahrt, so büssen sie durch diese Abhaltung von Licht und Luft nichts von ihrer Farbe ein und können bei jeder späteren, positives Resultat ergebenden Fuchsinprüfung nach obiger Methode zur colorimetrisch-quantitativen Bestimmung des Fuchsins benutzt werden. Zweckmässigerweise schliesse man sich auch einen Wollfaden, der zur Prüfung eines fuchsinfreien Rothweins gedient hat, wie oben beschrieben, in ein Glasröhrchen ein. — So geringe Mengen von Fuchsin, wie sie die Grenze der Nachweisbarkeit bezeichnen (2 bis 5 Milligrm. im Hektoliter), können oft aus den Fasswandungen oder vom Fasshahn aus in einen Wein gelangen, wenn früher einmal in dem betreffenden Fass

fuchsinhaltiger Wein enthalten gewesen war. Bekanntlich schlägt sich das Fuchsin nach längerer Zeit mit sich ausscheidenden Weinbestandtheilen in oft nicht unbeträchtlicher Menge nieder, auch wird es theilweise in den Poren der Fasswandungen zurückgehalten [1]).

Die annähernde Bestimmung des Gerbstoffgehaltes aus der Menge des in essigsaurer Flüssigkeit erzeugten Niederschlages von gerbsaurem Eisenoxyd (vgl. J. 1883. 859) wird bei vielen Weinen, insbesondere Weissweinen, durch Pectinkörper und solche Stoffe gestört, welche zuweilen schon beim blossen Stehen des Weines an der Luft Trübungen und Braunfärbungen bewirken. Diese Stoffe geben mit Eisenoxydsalzen graue, gallertartig voluminöse Niederschläge, welche sich mit dem gerbsauren Eisenoxyd gleichzeitig ausscheiden. Um deren beeinträchtigenden Einfluss zu beseitigen, werden 12 Kubikcentim. Wein mit 30 Kubikcentim. Weingeist versetzt und umgeschüttelt. Wenn sich die Trübung flockig zusammengeballt hat, werden 35 Kubikcentim. (entsprechend 10 Kubikcentim. Wein) durch ein Faltenfilter abfiltrirt, auf etwa 6 bis 7 Kubikcentim. eingedunstet und mit Wasser, bis die Flüssigkeit 10 Kubikcentim. beträgt, in ein Reagensglas gespült, welches, oben etwa 16 Millim. weit, nach unten schlank cylindrisch auf etwa 8 Millim. lichte Weite so ausgezogen ist, dass der enge Raum etwa 4 Kubikcentim. beträgt; der letztere ist bürettenartig in Zehntel-Kubikcentimeter getheilt; ausserdem besitzt das Reagensglas bei 10, 11, 20, 22 Kubikcentim. Gehaltsmarken. In diesem Rohr wird 1 Kubikcentim. concentrirter Lösung von essigsaurem Natron und 1 bis 2 Tropfen 10procentiger Eisenchloridlösung hinzugefügt, umgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Hat sich das gerbsaure Eisenoxyd gleichförmig abgesetzt, so entspricht 1 Kubikcentim. Niederschlag 0,033 Proc., 3 Kubikcentim. = 0,10 Proc., 6 Kubikcentim. = 0,2 Proc. Gerbstoff. Für die sich homogen absetzenden Niederschläge ergibt sich also folgende Tabelle über den annähernden Gerbstoffgehalt:

Kubikcentim. Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines	Kubikcentim. Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines
0,1	0,003 Proc.	2,0	0,07 Proc.
0,2	0,007	3,0	0,10
0,3	0,010	4,0	0,13
0,4	0,013	5,0	0,17
0,5	0,017	6,0	0,20
0,6	0,020	9,0	0,30
0,7	0,023	12,0	0,40
0,8	0,027		
0,9	0,030		
1,0	0,033		

Hat sich aus irgend welchen Gründen der Niederschlag nicht abgesetzt, so ist er durch Umschütteln in der Flüssigkeit wieder gleichmässig zu vertheilen, und es sind über den Grad der Trübung Vergleichsversuche anzustellen. Im Allgemeinen kann dann die Beobachtung als

1) Weinlaube 1881 S. 97.

Anhalt dienen, dass bei 0,10 Proc. Gerbstoffgehalt Verdünnen im Röhrchen mit destillirtem Wasser von 11 auf 22 Kubikcentim. und Umschwenken erforderlich ist, damit wie bei 0,05 Proc. die engen Stellen des Gläschens soeben durchscheinend werden, während die weiten ganz undurchsichtig bleiben, bei 0,02 Proc. die engen deutlich durchsichtig, die weiten soeben schwach durchscheinend, bei 0,01 Proc. enge und weite Stellen durchsichtig sind und die Flüssigkeit von dunkel blaugrauer Farbe, bei 0,005 Proc. die Flüssigkeit licht blaugrau, bei 0,002 Proc. die Flüssigkeit noch deutlich grünlichgelb, bei 0,001 Proc. die Flüssigkeit sehr schwach grünlichgelb ist. — Bei Rothweinen führt man die Fällung des Gerbstoffs als Eisensalz am besten in graduirten Cylindern zu 25 Kubikcentim. aus, erleichtert bei starkem Gerbstoffgehalt das Absetzen des Niederschlags alsbald durch Verdünnen von 11 auf 22 Kubikcentim. und erst wenn er sich auch dann noch nicht absetzen mag, nimmt man mit dem entsprechend verdünnten Wein eine colorimetrische oder opacimetrische Vergleichungsprüfung in oben beschriebenen Gläschen vor. — Die nach diesem Bestimmungsverfahren erhaltenen Resultate, wenn sie auch auf absolute Genauigkeit keinen grossen Anspruch machen, liefern doch einen Anhalt für die Beurtheilung der Weine nach folgenden Gesichtspunkten: Weissweine mit viel Gerbstoff (0,03 Proc. oder höhere Werthzahlen in der zweiten, nur ganz ausnahmsweise solche in der ersten Decimale zeigend) sind längere Zeit mit den Trestern in Berührung gewesen, oder sie haben vor dem Schönen Tanninzusatz erhalten und zwar mehr, als sich nachher mit dem Schönemittel abgeschieden hat; sie müssen entsprechend reich an Extract sein, sicher über der Minimalgrenze von 1,0 Proc. Extractrest stehen. Extractarme und zugleich gerbstoffreiche Weine sind Tresterweine oder Verschnitte echter Weine mit Tresterweinen. Rothweine mit verhältnissmässig wenig Gerbstoff (0,05 bis 0,10 Proc.) können Beerweine sein, d. h. ohne Kämme vergohren haben; für solche wird man als unterste Grenze des Extractgehalts nur etwa denjenigen mit 1,1 Proc. Extractrest beanspruchen dürfen. Rothweine mit weniger als 0,05 Proc. Gerbstoff sind des Verschnitts mit Weissweinen dringend verdächtig, doch wird ein solches Urtheil mit Sicherheit nur dann ausgesprochen werden können, wenn zu dem allzu geringen Gerbstoffgehalt noch andere Abnormitäten hinzutreten; immerhin ist der Gerbstoffgehalt einer der Hülfsfaktoren für die Beurtheilung des Rothweins in diesem Sinne. — Eine Verringerung des Gerbstoffgehalts kann unter Anderem durch Schönen eintreten; doch da die Schönefällung auch Farbstoff entfernt, so ist man bei Rothweinen im Allgemeinen mit den Schönedosen sehr sparsam. Zwei Hühnereiweiss, oder 4 Grm. Hausenblase (lufttrockene Substanz) auf 1 Hektoliter Wein verringern den Gerbstoffgehalt desselben um etwa 0,003 bis 0,005 Proc. Rothweine mit mehr als 0,10 Proc. Gerbstoff haben je nach der Menge aus den Kämmen, Kernen und Hülsen mit dem Gerbstoff zugleich mehr oder weniger andere Extractivstoffe ausgelaugt; für solche Weine darf man mindestens

1,2 Proc. und im Verhältniss dem Gerbstoff entsprechend mehr Extractrest beanspruchen. Ganz besonders in den südlichen Ländern wird von den Weinen unter den dortigen Verhältnissen viel Gerbstoff aus den Trestern und Kämmen ausgezogen, so dass der Gehalt solcher Weine an Tannin zuweilen 0,4 Proc. überschreitet. Echte Rothweine mit 0,2 Proc. und mehr Gerbstoff und mit 0,5 Proc. Säure haben nicht weniger als 2,0 Proc. Gesammtextract (vgl. J. 1883. 865).

Zur Prüfung der Weine auf Fuchsine gibt R. Kayser[1]) folgende Tabelle:

I. Rosanilinsalze.	II. Rosanilinsulfosäuren.
Auf Zusatz von Ammoniak:	
Ausscheidung von Rosanilin, mehr oder minder roth gefärbt.	Entfärbung ohne oder nur mit geringer Ausscheidung, welche letztere nur verunreinigende Substanzen verursachen.
Filtrat von der Behandlung mit Ammoniak:	
Zusatz von Essigsäure: rothe Färbung, durch gelöst gebliebenes Rosanilin verursacht. Zusatz von Mineralsäuren: Entfärbung.	Zusatz von Essigsäure: Wiederherstellung der ursprünglichen Farbe. Gleiches bewirkt Zusatz von Mineralsäuren.
Auf Zusatz von Aetzalkalien:	
Wie bei Ammoniak, gleiches Verhalten zeigt auch das Filtrat; Einleiten von Kohlensäure bewirkt keine Veränderung.	Entfärbung ohne oder ohne erhebliche Ausscheidung, wie bei Zusatz von Ammoniak. Die entfärbte Lösung nimmt auf Zusatz von Essigsäure oder von Mineralsäuren ebenfalls ihre ursprüngliche rothe Färbung wieder an. Einleiten von Kohlensäure in die entfärbte alkalische Lösung stellt die rothe Färbung gleichfalls wieder her.
Auf Zusatz von kohlensauren Alkalien:	
Verhalten wie bei Ammoniak und Aetzalkalien: Entfärbung.	Entfärbung erst nach einiger Zeit.
Auf Zusatz von Baryt- oder Kalkwasser.	
Verhalten wie bei Ammoniak und Aetzalkalien: Fällung von Rosanilin.	Verhalten wie bei Ammoniak und Aetzalkalien: keine Fällung, jedoch Entfärbung, letztere wird auf Zusatz von organischen oder Mineralsäuren wieder aufgehoben.
Verhalten gegen Amylalkohol.	
a. aus saurer Lösung.	
Mit Amylalkohol geschüttelt gibt die organisch-saure Lösung an ersteren Farbstoff ab.	Aus mit organischen oder Mineralsäuren angesäuerter Lösung nimmt Amylalkohol Farbstoff auf, jedoch nur aus verhältnissmässig concentrirten Lösungen; beim Schütteln mit verdünnten Lösungen bleibt der Amylalkohol ungefärbt.

1) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 296.

b. aus alkalischer Lösung.

Amylalkohol nimmt Rosanilin auf und färbt sich mehr oder minder, je nach der Concentration, roth.

Amylalkohol nimmt aus der alkalischen Lösung keinen Farbstoff auf.

Verhalten gegen Aether.

Aether entzieht der sauren Lösung keinen Farbstoff, aus der alkalischen Lösung wird Rosanilin aufgenommen, die ätherische Rosanilinlösung ist farblos.

Aether entzieht weder der sauren noch der alkalischen Lösung Rosanilinsulfosäure.

Auf Zusatz von Gerbsäure.

Rothe Ausscheidung von gerbsaurem Rosanilin, letzteres ist in Weingeist und Essigsäure löslich.

Keine Ausscheidung.

Verhalten gegen Wolle oder Seide.

Wolle oder Seide werden in weinstein- oder essigsaurer Lösung in Anwendung mässiger Wärme stark gefärbt.

Wolle oder Seide werden in weinstein- oder essigsaurer Lösung schwach, im schwefelsaurer Lösung stark gefärbt.

100 Kubikcentim. Wein werden mit 20 Kubikcentim. farblosem Amylalkohol tüchtig geschüttelt, am zweckmässigsten in einem Schüttelcylinder. Nachdem die Amylalkoholschicht sich abgeschieden hat, welche in der Regel, auch bei Abwesenheit von Fuchsinen, mehr oder weniger roth gefärbt ist, prüft man gleich im Schüttelcylinder spektroskopisch: ist die Färbung des Amylalkohols zu stark, so hebt man einen Theil desselben ab, verdünnt noch etwas mit Amylalkohol und bringt wiederholt vor den Spalt des Spektroskops. Falls erhebliche Mengen Fuchsin, gleichviel ob gewöhnliches Fuchsin oder Fuchsin S, vorhanden waren, so ist der charakteristische Rosanilinabsorptionsstreif zwischen D und E vorhanden. Im Falle so Rosanilinverbindungen nachgewiesen sein sollten, übersättigt man den Wein im gleichen Schüttelcylinder mit Ammoniak und schüttelt; ist die sich ansammelnde Amylalkoholschicht roth gefärbt, so war nicht Fuchsin S sondern gewöhnliches Fuchsin vorhanden, bleibt der Amylalkohol farblos, so war Fuchsin S (Rosanilinsulfosäure) die Ursache des Absorptionsstreifens. — Falls diese Vorprüfung negative oder nicht sichere Resultate ergeben haben sollte, versetzt man 100 Kubikcentim. Wein unter Umschütteln allmählich mit kleinen Mengen fein gepulverten Barythydrates bis zur Uebersättigung, letztere erkennt man leicht an der Umwandlung der Rothweinfarbe in ein schmutziges Blaugrün. Jetzt erwärmt man ungefähr zwei Stunden im Dampfbade, wobei die Färbung des auf Zusatz von Barythydrat entstandenen blaugrünen Niederschlages eine mehr bräunliche wird. Nach dem Erkalten filtrirt man und wäscht mit soviel Wasser aus, dass das Filtrat 100 Kubikcentim. beträgt. Bei reichlichem Vorhandensein von gewöhnlichen Fuchsinen befindet sich jetzt das Rosanilin entweder als solches oder in Verbindung mit Gerbsäure im auf dem Filter verbleibenden Rückstande bis auf jene Menge, welche dem Löslichkeitscoefficienten des Rosanilin in Wasser + dem Weingeistgehalte des betreffenden

Weines entspricht und welche neben der Gesammtmenge etwa vorhandener Rosanilinsulfosäure sich im Filtrate vorfindet. Das Filtrat dunstet man auf etwa 10 Kubikcentim. ein, filtrirt nochmals und säuert mit verdünnter Essigsäure an; ergibt die Prüfung am Spektroskope die Anwesenheit von Rosanilin, so kann Rosanilinsalz oder Rosanilinsulfosäure vorhanden sein, letztere in der gesammten im Weine vorhanden gewesenen Menge. Auf diese Weise ist es gelungen noch 0,0002 Grm. Fuchsin S in 100 Kubikcentim. sehr stark gefärbter und gerbstoffreicher Italienischer Weine mit voller Sicherheit nachweisen zu können. — Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag, welcher bei der Behandlung mit Barythydrat erhalten worden war, und welcher unter Umständen die Hauptmenge des als gewöhnliches Fuchsin zugesetzten Rosanilin enthalten kann, wird mit Wasser in einen Schüttelcylinder gebracht mit Bleiessig und Ammoniak versetzt und mit Amylalkohol geschüttelt. Bei Vorhandensein von Rosanilin ist die Amylalkoholschicht roth gefärbt und zeigt den entsprechenden Absorptionsstreifen.

R. Kayser[1]) macht darauf aufmerksam, dass alle Verfahren zur Bestimmung der Weinsäure durch Ausscheidung derselben mittels Alkohol als Weinstein und nachfolgendem Titriren wegen Nichtberücksichtigung des mit ausgeschiedenen weinsauren Calciums falsche Resultate geben, wie folgende Beispiele zeigen: Die Zahlen beziehen sich auf Gramm in 100 Kubikcentim. und auf Bestimmungen der Weinsteinsäure nach Berthelot-Fleurieu (vgl. J. 1864. 442; 1882. 834).

	CaO		$C_4H_6O_6$		$C_4H_6O_6$
Dürkheimer 1880er gab:	0,0098	und	0,033	Verlust:	0,026
Bordeaux	0,010		0,129		0,027
Desgleichen 1869er . .	0,013		Spur		0,035
Desgleichen	0,012		0,036		0,032
Desgleichen	0,012		0,042		0,032
Desgleichen	0,007		0,085		0,019
Hochheimer 1879er . .	0,009		0,072		0,024
Frankenwein	0,017		0,105		0,046
Toskaner	0,007		0,024		0,019
Desgleichen	0,008		0,027		0,021
Desgleichen	0,008		0,029		0,021
Neustädter	0,022		0,120		0,059
Pfälzer	0,014		0,256		0,037
Desgleichen	0,016		0,120		0,043

Somit werden nach dem Verfahren von Berthelot-Fleurieu nur Spuren von Weinsteinsäure gefunden, während in Wirklichkeit 0,035 Grm. vorhanden sind. Der Fehler wird bei älteren Weinen mit geringem Weinsteinsäuregehalt procentualisch immer grösser. Es ist sonach bei den angeführten Bestimmungsmethoden stets der Kalkgehalt in Betracht zu ziehen und die demselben äquivalente Weinsteinsäuremenge der titrimetrisch gefundenen hinzuzufügen (vgl. J. 1883. 857 u. 863).

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 28.

Jay[1]) fand in einem Produkte, welches als Zusatz zum Weine in den Handel gelangte und nach den beigefügten Anweisungen dazu dienen sollte, dem Weine den gesetzlich verlangten Trockengehalt zu verleihen, Betandtheile, welche von denen des Weinextractes gänzlich verschieden sind, wie folgende Analyse zeigt:

Glykose	28,72
Glycerin	38,40
Tannin (aus Holz)	4,10
Dextrin aus Glykose	3,14
Borsäure	4,27
Weinstein	Spur
Feuchtigkeit und Mineralsalze	21,37
	100,00

Zur Bestimmung des Extractgehaltes von Wein will E. H. Amagat[2]) den Alkohol verdunsten, mit Wasser auffüllen und nun das Eigengewicht feststellen. Bei 1,014 enthält 1 Liter 35 Grm., bei 1,004 aber 10 Grm. Extract.

L. Magnier de La Source[3]) untersuchte das Gypsen des Weines. 1 Liter Wein enthielt z. B.:

	nicht gegypst:	gegypst:
Weinstein	1,94 Grm.	0
Säure (als H_2SO_4)	2,58	3,10 Grm.
Kalium	1,1209	2,4608
Calcium (im lösl. Theil der Asche)	0	0,0377
Calcium (im unlösl. Theil d. Asche)	0,1741	0,1506

Durch das Gypsen ist der Gehalt an Kalium um 1,33 Grm. gewachsen. Wäre der Mehrgehalt allein durch eine Zersetzung von Weinstein nach der Gleichung $2C_4H_5KO_6 + CaSO_4 = C_4H_4CaO_6 + K_2SO_4 + C_4H_6O_6$ bedingt, so hätte der Betrag an Säure (als H_2SO_4) um 1,67 Grm. zunehmen müssen, während er nur um 0,52 Grm. stieg, so dass auch organische Kaliumverbindungen zersetzt sind.

A. Gibertini[4]) bestätigt, dass beim Gypsen des Weines Weinsäure und saures Kaliumsulfat Weinstein und freie Schwefelsäure liefern (vgl. J. 1883. 856).

W. Schäfer[5]) hat verschiedene Moste von 1883 auf Säure und Zucker untersucht. 100 Kubikcentim. enthielten 0,77 bis 1,26 Grm. Säure, auf Weinsäure berechnet, und 13,68 bis 21,24 Grm. Zucker.

W. Klingenberg[6]) gibt Analysen von reinen Saarweinen.

---

1) Génie civil 5 S. 403; Bullet. de la Soc. chim. 42 S. 217.
2) Compt. rend. 99 S. 195.
3) Compt. rend. 98 S. 110.
4) Gazz. chim. 13 S. 539.
5) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 172.
6) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 514.

A. Klinger[1]) gibt folgende Analysen württembergischer Weine:

Bezeichnung des Weines	Im Liter sind enthalten										
	Alkohol Grm.	Extract Grm.	Säure = Weinsäure Grm.	Weinstein Grm.	Freie Weinsäure Grm.	Glycerin Grm.	Mineral-bestandtheile Grm.	Schwefel-säure Grm.	Kali Grm.	Phosphor-säure Grm.	Rotation
81er Weisswein, Trauben vom Rothenberg	70,9	22,2	8,74	1,45	0,60	6,78	2,38	—	0,893	—	+0,16°
81er Hanweiler, weiss	72,3	23,79	9,71	2,17	1,70	9,96	3,26	—	1,40	—	±0°
81er Schnaither, weiss	75,30	21,86	7,17	2,28	1,01	—	2,84	—	1,44	—	±0°
81er Schozacher, roth	76,60	26,04	8,70	2,39	0,887	—	2,86	—	1,19	—	±0°
81er Trollinger Stuttg.[2])	57,7	25,95	12,82	4,48	0,99	—	2,92	—	1,43	—	±0°
desgl. aber ohne den Most zu erwärmen	64,2	25,54	13,53	2,99	1,45	—	2,27	—	1,15	—	±0°
81er Geradstetter, weiss	74,30	24,90	10,75	3,10	0,43	6,53	3,10	—	—	—	±0°
82er Rothwein vom Himmelsberg Stuttgart	54,5	22,08	6,22	1,37	0,375	5,05	2,57	—	1,256	0,400	±0°
82er Mischling	57,70	21,74	9,52	1,95	1,72	3,83	1,88	—	0,995	—	±0°
82er Untertürkheimer Riessling	72,12	24,21	8,51	1,69	1,07	3,63	2,28	0,185	0,836	0,5	±0°
82er Rothwein vom Kornberg u. Steinenhau (Stuttg.)	57,7	26,12	12,52	1,41	1,05	4,28	2,24	0,068	0,682	—	—0,3°
82er Schiller vom Reichelsberg (Stuttgart)	48,20	22,46	10,2	2,71	0,795	2,81	2,89	0,109	2,42	0,432	—0,33°
82er Weisswein (Silvaner und Gutedel)	57,70	20,87	7,65	2,54	0,42	3,85	2,06	0,123	1,86	0,408	±0°
82er Rothwein, Trauben von Hagnau am Bodensee	57,7	24,62	9,67	3,76	0,36	3,23	2,80	0,150	1,70	0,500	—0,16°
82er Rothwein vom Ameisenberg (Stuttgart)	57,7	29,28	15,22	3,40	0,72	3,67	2,93	0,027	1,386	0,460	±0°
82er Hanweiler, weiss	51,30	22,75	8,25	2,28	0,931	4,14	3,15	—	1,65	0,600	—0,16°
82 Rothwein (v. Clevner, Trollinger u. Portugieser)	57,7	26,6	12,48	2,71	1,51	3,10	2,43	—	1,07	—	—0,36°
81er Zell in Baden	84,80	26,38	7,87	1,47	0,24	—	3,71	0,103	1,362	—	±0°
81er Rother Tokayer aus blauen Trauben	84,80	23,52	8,51	3,70	0,24	—	2,20	—	0,991	0,320	—
81er Tokayer, weiss, aus Trauben	70,90	24,55	9,48	3,38	1,28	—	2,20	0,031	—	0,300	—
81er Rother Italiener	75,70	24,78	11,62	3,46	1,91	—	2,62	—	1,500	—	±0°
80er Weisswein aus Gutedeln, Silvaner u. Elbing	70,90	19,75	7,20	3,84	0,249	—	1,97	—	1,064	0,560	±0°

C. Amthor[3]) untersuchte Elsass-Lothringer Naturweine von 1883; die selbstgekelterten sind mit x bezeichnet:

1) Jahresh. d. Ver. f. Naturkunde in Württemberg 1884 S. 300.
2) Der Most wurde nach Reihlen's Verfahren sammt den Trestern annähernd auf 100° erwärmt.
3) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 296.

	Alkohol Vol.-Proc.	Extract	Asche	Phosphor-säure	Säure	Weinstein	Wein-säure	Glycerin
Elsässer Weine.								
Rother Ober-Elsässer	9,20	2,5056	0,2466	0,0270	0,99	0,2280	0,0335	0,5586
Weiss Barr	9,00	2,0725	0,1447	0,0345	0,76	0,3100	0	0,6511
„ Dambach	8,75	2,2514	0,2438	0,0350	0,85	0,1440	0,0063	0,5775
„ Kleeburg	7,90	2,1115	0,1835	0,0320	1,04	0,3280	0,0686	0,5839
„ St. Nabor x	9,75	1,9972	0,2257	0,0340	0,96	0,4280	0,0941	—
„ Nothalten	8,80	2,3175	0,2150	0,0360	0,74	0,2780	0	0,4757
„ „ (Clevner)	9,00	2,2048	0,1788	0,0441	0,88	0,2160	0,0893	0,7498
„ „ (Riesling)	8,90	2,6245	0,2025	0,0480	0,93	0,2680	0,0478	0,7218
„ Oberehnheim	9,00	2,1313	0,1660	0,0305	0,82	0,3440	0,0734	0,6498
„ Sulz unterm Wald	7,50	2,3497	0,2262	0,0335	1,08	0,4000	0,1356	0,6059
„ Wangen	8,25	2,3678	0,1585	0,0350	0,96	0,2420	0,1627	0,6174
Lothringer Weine.								
x	6,25	2,4975	0,2235	0,0190	1,53	0,4940	0,1036	0,5228
x	7,75	2,2908	0,1383	0,0170	1,06	0,3640	—	0,6972

Bei sämmtlichen Weinen mit Ausnahme des Lothringer Nr. 1, der aus nicht völlig reifen Trauben gewonnen wurde, bleibt nach Abzug der Säure vom Extract mehr wie 1,0. Das Verhältniss von Glycerin zu Alkohol schwankt zwischen 1 : 18,4 Proc. Vol. = 1 : 14,6 Proc. Gew., und 1 : 11,1 Proc. Vol. = 1 : 8,8 Proc. Gew. (vgl. J. 1883. 849).

R. Kayser[1]) gibt beachtenswerthe Beiträge zur Chemie des Weines mit zahlreichen Analysen (vgl. J. 1883. 851).

Eine Auseinandersetzung zwischen R. Kayser, J. Nessler und L. Medicus[2]) zeigt, dass selbst Special-Fachchemiker noch sehr verschiedener Ansicht über die Beurtheilung von Weinanalysen sind (vgl. J. 1883. 869).

Beschlüsse der Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines[3]); zusammengestellt im Kaiserlichen Gesundheits-Amte. Da in Folge unrichtiger Behandlung beim Erheben, Aufbewahren und Einsenden der Weine behufs Untersuchung durch den Sachverständigen leicht eine Zersetzung oder Verwechselung derselben eintreten kann, so erachtet die Commission den Erlass einer Instruction folgender Art für empfehlenswerth.

Instruction über das Erheben, Aufbewahren und Einsenden von Wein behufs Untersuchung durch den Sachverständigen. 1. Von jeder Probe ist mindestens 1 Flasche ($^3/_4$ Liter) möglichst vollgefüllt zu erheben. — 2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen durchaus rein sein; am geeignetsten sind neue Flaschen und Korke. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen das Vorhandensein von Un-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 297.
2) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 34, 55, 67 und 86.
3) Reichsanzeiger 1884 Nr. 154.

reinigkeiten nicht erkannt werden kann, sind nicht zu verwenden. — 3. Jede Flasche ist mit einem anzuklebenden (nicht anzubindenden) Zettel zu versehen, auf welchem der Betreff und die Ordnungszahl des beizulegenden Verzeichnisses der Proben angegeben sind. — 4. Die Proben sind, um jeder Veränderung derselben, welche unter Umständen in kurzer Zeit eintreten kann, vorzubeugen, sobald als möglich in das chemische Laboratorium zu schicken. Werden sie aus besonderen Gründen einige Zeit an einem anderen Ort aufbewahrt, so sind die Flaschen in einen Keller zu bringen und stets liegend aufzuwahren. — 5. Werden Weine in einem Geschäft entnommen, in welchem eine Verfälschung stattgefunden haben soll, so ist auch eine Flasche von demjenigen Wasser zu erheben, welches muthmaasslich zum Verfälschen der Weine verwendet worden ist. — 6. Es ist in vielen Fällen nothwendig, dass zugleich mit dem Wein auch die Akten der Voruntersuchung dem Chemiker eingesandt werden.

A. Analytische Methoden. Specifisches Gewicht. Bei der Bestimmung desselben ist das Pyknometer oder eine mittels des Pyknometers controlirte Westphal'sche Wage anzuwenden. Temperatur 15°. — Der Weingeistgehalt wird in 50 bis 100 Kubikcentim. Wein durch die Destillationsmethode bestimmt. Die Weingeistmengen sind in der Weise anzugeben, dass gesagt wird: in 100 Kubikcentim. Wein bei 15° sind n Grm. Weingeist enthalten. Zur Berechnung dienen die Tabellen von Baumhauer oder von Hehner (vgl. J. 1880. 425). Auch die Mengen aller sonstigen Weinbestandtheile werden in der Weise angegeben, dass gesagt wird: in 100 Kubikcentim. Wein bei 15° sind n Grm. enthalten. — Zur Bestimmung des Extracts werden 50 Kubikcentim. Wein, bei 15° gemessen, in Platinschalen (von 85 Millim. Durchmesser, 20 Millim. Höhe und 75 Kubikcentim. Inhalt, Gewicht etwa 20 Grm.) im Wasserbade eingedampft und der Rückstand $2^1/_2$ Stunden im Wassertrockenschranke erhitzt. Von zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, welche über 0,5 Grm. Zucker in 100 Kubikcentim. enthalten) ist eine geringere Menge nach entsprechender Verdünnung zu nehmen, so dass 1,0 bis höchstens 1,5 Grm. Extract zur Wägung gelangen. — Glycerin. 100 Kubikcentim. Wein (Süssweine, siehe unten) werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf etwa 10 Kubikcentim. gebracht, etwas Quarzsand und Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt und bis fast zur Trockne eingedampft. Den Rückstand behandelt man unter stetem Zerreiben mit 50 Kubikcentim. Weingeist von 96 Volumprocent, kocht ihn damit unter Umrühren auf dem Wasserbade auf, giesst die Lösung durch ein Filter ab und erschöpft das Unlösliche durch Behandeln mit kleinen Mengen desselben erhitzten Weingeistes, wozu in der Regel 50 bis 150 Kubikcentim. ausreichen, so dass das Gesammtfiltrat 100 bis 200 Kubikcentim. beträgt. Den weingeistigen Auszug verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. (Das Abdestilliren der Hauptmenge des Wein-

geistes ist nicht ausgeschlossen.) Der Rückstand wird mit 10 Kubikcentim. absolutem Weingeist aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefäss mit 15 Kubikcentim. Aether vermischt, bis zur Klärung stehen gelassen und die klar abgegossene event. filtrirte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fliesst, worauf man noch 1 Stunde im Wassertrockenschranke trocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen. Bei Süssweinen (über 5 Grm. Zucker[1]) in 100 Kubikcentim. Wein) setzt man zu 50 Kubikcentim. in einem geräumigen Kolben etwas Sand und eine hinreichende Menge pulverig-gelöschten Kalkes und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten werden 100 Kubikcentim. Weingeist von 96 Volumprocent zugefügt. der sich bildende Niederschlag absetzen gelassen, letzterer von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und mit Weingeist von derselben Stärke nachgewaschen. Den Weingeist des Filtrats verdampft man und behandelt den Rückstand nach dem oben beschriebenen Verfahren. — Freie Säuren (Gesammtmenge der sauer reagirenden Bestandtheile des Weines). Diese sind mit einer entsprechend verdünnten Normallauge (mindestens $^1/_3$ Normallauge) in 10 bis 20 Kubikcentim. Wein zu bestimmen. Bei Anwendung von $^1/_{10}$ Normallauge sind mindestens 10 Kubikcentim. Wein, bei $^1/_3$ Normallauge 20 Kubikcentim. zu verwenden. Es ist die Tüpfelmethode mit empfindlichem Reagenspapier zur Feststellung des Neutralisationspunktes zu empfehlen. Erheblichere Mengen von Kohlensäure im Wein sind vorher durch Schütteln zu entfernen. Die „freien Säuren" sind als Weinsteinsäure ($C_4H_6O_6$) zu berechnen und anzugeben. — Flüchtige Säuren. Dieselben sind durch Destillation im Wasserdampfstrom und nicht indirekt zu bestimmen und als Essigsäure ($C_2H_4O_2$) anzugeben. — Die Menge der „nichtflüchtigen Säuren" findet man, indem man die der Essigsäure äquivalente Menge Weinsteinsäure von dem für die „freien Säuren" gefundenen. als Weinsteinsäure berechneten Werth abzieht. — Weinstein und freie Weinsteinsäure. a. Qualitative Prüfung auf freie Weinsteinsäure: Man versetzt zur Prüfung eines Weines auf freie Weinsteinsäure 20 bis 30 Kubikcentim. Wein mit gefälltem und dann feingeriebenem Weinstein, schüttelt wiederholt, filtrirt nach 1 Stunde ab, setzt zur klaren Lösung 2 bis 3 Tropfen einer 20procentigen Lösung von Kaliumacetat und lässt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Das Schütteln und Stehenlassen muss bei möglichst gleichbleibender Temperatur stattfinden. Bildet sich während dieser Zeit ein irgend erheblicher Niederschlag, so ist freie Weinsteinsäure zugegen und unter Umständen die quantitative Bestimmung dieser und des Weinsteins nöthig. — b. Quantitative Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsteinsäure: In 2 verschliessbaren Gefässen werden je 20 Kubikcentim. Wein mit 200 Kubikcentim. Aether-Alkohol

1) Soll vielleicht heissen 0,5 Grm.

(gleiche Volumina) gemischt, nachdem der einen Probe 2 Tropfen einer 20procentigen Lösung von Kaliumacetat (entsprechend etwa 0,2 Grm. Weinsteinsäure) zugesetzt worden waren. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16 bis 18 Stunden bei niedriger Temperatur (zwischen 0 bis 10°) stehen gelassen, die Niederschläge abfiltrirt, mit Aether-Alkohol ausgewaschen und titrirt. Es ist zweckmässig, die Ausscheidung durch Zusatz von Quarzsand zu fördern. (Die Lösung von Kaliumacetat muss neutral oder sauer sein. Der Zusatz einer zu grossen Menge von Kaliumacetat kann verursachen, dass sich weniger Weinstein abscheidet.) Der Sicherheit wegen ist zu prüfen, ob nicht in dem Filtrat von der Gesammtweinsteinsäure-Bestimmung durch Zusatz weiterer 2 Tropfen Kaliumacetats von Neuem ein Niederschlag entsteht.

In besonderen Fällen empfiehlt es sich, zur Controle die folgende von Nessler und Barth angegebene Methode anzuwenden: 50 Kubikcentim. Wein werden zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von Quarzsand), der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen Weingeist von 96 Volumprocent und nöthigenfalls mit Hülfe eines Platinspatels sorgfältig Alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter Umschütteln weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zugesetzte Weingeistmenge 100 Kubikcentim. beträgt. Man lässt verkorkt etwa 4 Stunden an einem kalten Ort stehen, filtrirt dann ab, spült den Niederschlag und wäscht das Filter mit Weingeist von 96 Volumprocent aus; das Filter gibt man in den Kolben mit dem zum Theil flockig-klebrigen, zum Theil krystallinischen Niederschlag zurück, versetzt mit etwa 30 Kubikcentim. warmen Wassers, titrirt nach dem Erkalten die wässrige Lösung des Weingeistniederschlags und berechnet die Acidität als Weinstein. Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, wenn zähklumpige sich ausscheidende Pektinkörper mechanisch geringe Mengen gelöster freier Säure einschliessen. Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft, 0,5 Kubikcentim. einer 20procentigen, mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugesetzt und dadurch in wässriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Weine vorhandenen freien Weinsteinsäure erleichtert. Das Ganze wird nun wie der erste Eindampfrückstand unter Verwendung von (Quarzsand und) Weingeist von 96 Volumprocent zum Nachspülen sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 100 Kubikcentim. ergänzt, gut umgeschüttelt, verkorkt etwa 4 Stunden kalt stehen gelassen, abfiltrirt, ausgewaschen, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, titrirt und für ein Aquivalent Alkali 2 Aequivalente Weinsteinsäure in Rechnung gebracht. Diese Methode zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure hat vor der ersteren den Vorzug, dass sie frei von allen Mängeln einer Differenzbestimmung ist. Die Gegenwart erheblicher Mengen von Sulfaten beeinträchtigt den Werth der Methoden.

Methoden zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure können zur Zeit nicht empfohlen werden. Zum Nachweise der Salicylsäure sind 100 Kubikcentim. Wein wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform ist zu verdunsten und die wässrige Lösung des Verdampfungsrückstandes mit stark verdünnter Eisenchloridlösung zu prüfen. Zum Zweck der annähernd quantitativen Bestimmung genügt es, den beim Verdunsten des Chloroforms verbleibenden Rückstand, der nochmals aus Chloroform umzukrystallisiren ist, zu wägen. — Falls eine quantitative Bestimmung des Gerbstoffes (eventuell des Gerb- und Farb-

stoffes) erforderlich erscheint, ist die Neubauer'sche Chamäleonmethode anzuwenden. In der Regel genügt folgende Art der Beurtheilung des Gerbstoffgehaltes: In 10 Kubikcentim. Wein werden, wenn nöthig, mit titrirter Alkaliflüssigkeit die freien Säuren bis auf 0,5 Grm. in 100 Kubikcentim. abgestumpft. Sodann fügt man 1 Kubikcentim. einer 40procentigen Natriumacetatlösung und zuletzt tropfenweise unter Vermeidung eines Ueberschusses 10procentige Eisenchloridlösung hinzu. 1 Tropfen der Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von je 0,05 Proc. Gerbstoff. (Junge Weine werden durch wiederholtes energisches Schütteln von der absorbirten Kohlensäure befreit.) — Rothweine sind stets auf Theerfarbstoffe zu prüfen. Schlüsse auf die Anwesenheit anderer fremder Farbstoffe aus der Farbe von Niederschlägen und anderen Farbenreactionen sind nur ausnahmsweise als sicher zu betrachten. Zur Ermittelung der Theerfarbstoffe ist das Ausschütteln von 100 Kubikcentim. Wein mit Aether vor und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak zu empfehlen. Die ätherischen Ausschüttelungen sind getrennt zu prüfen. — Der Zucker ist nach Zusatz von Natriumcarbonat nach der Fehling'schen Methode unter Benutzung getrennter Lösungen und bei zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, die über 0,5 Grm. Zucker in 100 Kubikcentim. enthalten) unter Berücksichtigung der von Soxhlet beziehungsweise Allihn angegebenen Modifikationen zu bestimmen und als Traubenzucker zu berechnen. Stark gefärbte Weine sind bei niederem Zuckergehalt mit gereinigter Thierkohle, bei hohem Zuckergehalt mit Bleiessig zu entfärben und dann mit Natriumcarbonat zu versetzen. Deutet die Polarisation auf Vorhandensein von Rohrzucker hin (vgl. unter: Polarisation), so ist der Zucker nach der Inversion der Lösung (Erhitzen mit Salzsäure) in der angeführten Weise nochmals zu bestimmen. Aus der Differenz ist der Rohrzucker zu berechnen (vgl. S. 872).

Polarisation. 1) Bei Weissweinen: 60 Kubikcentim. Wein werden in einem Maasscylinder mit 3 Kubikcentim. Bleiessig versetzt und der Niederschlag abfiltrirt. Zu 30 Kubikcentim. des Filtrates setzt man 1,5 Kubikcentim. einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, filtrirt nochmals und polarisirt das Filtrat. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 10 : 11, die Berücksichtigung finden muss. 2) Bei Rothweinen: 60 Kubikcentim. Wein werden mit 6 Kubikcentim. Bleiessig versetzt und zu 30 Kubikcentim. des Filtrates 3 Kubikcentim. der gesättigten Natriumcarbonatlösung gegeben, nochmals filtrirt und polarisirt. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 5 : 6. Die obigen Verhältnisse (bei Weiss- und Rothweinen) sind so gewählt, dass das letzte Filtrat ausreicht, um die 220 Millim. lange Röhre des Wild'schen Polaristrobometers, deren Capacität etwa 28 Kubikcentim. beträgt, zu füllen. An Stelle des Bleiessigs können auch möglichst kleine Mengen von gereinigter Thierkohle verwendet werden. In diesem Falle ist ein Zusatz von Natriumcarbonat nicht erforderlich, auch wird das Volumen des Weines nicht verändert. — Beobachtet man bei der Pola-

risation einer Schicht des unverdünnten Weines von 220 Millim. Länge eine stärkere Rechtsdrehung als 0,3° Wild, so wird folgendes Verfahren nothwendig: 210 Kubikcentim. des Weines werden in einer Porzellanschale unter Zusatz von einigen Tropfen einer 20procentigen Kaliumacetatlösung auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren nach und nach 200 Kubikcentim. Weingeist von 90 Volumprocent. Die weingeistige Lösung wird, wenn vollständig geklärt, in einen Kolben abgegossen oder filtrirt und der Weingeist bis auf ungefähr 5 Kubikcentim. abdestillirt oder abgedampft. Den Rückstand versetzt man mit etwa 15 Kubikcentim. Wasser und etwas in Wasser aufgeschwemmter Thierkohle, filtrirt in einen kleinen graduirten Cylinder und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat 30 Kubikcentim. beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation jetzt eine Drehung von mehr als + 0,5° Wild, so enthält der Wein die unvergährbaren Stoffe des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin). — Wurde bei der Prüfung auf Zucker mit Fehling'scher Lösung mehr als 0,3 Grm. Zucker in 100 Kubikcentim. gefunden, so kann die ursprünglich durch Amylin hervorgebrachte Rechtsdrehung durch den linksdrehenden Zucker vermindert worden sein; obige Alkoholfällung ist in diesem Fall auch dann vorzunehmen, wenn die Rechtsdrehung geringer ist als 0,3° Wild. Der Zucker ist aber vorher durch Zusatz reiner Hefe zum Vergähren zu bringen. — Bei sehr erheblichem Gehalt an (Fehling'sche Lösung) reducirendem Zucker und verhältnissmässig geringer Linksdrehung kann die Verminderung der Linksdrehung durch Rohrzucker oder Dextrine oder durch Amylin hervorgerufen sein. Zum Nachweis des ersteren wird der Wein durch Erhitzen mit Salzsäure (auf 50 Kubikcentim. Wein 5 Kubikcentim. verdünnte Salzsäure vom spec. Gew. 1,10) invertirt und nochmals polarisirt. Hat die Linksdrehung zugenommen, so ist das Vorhandensein von Rohrzucker nachgewiesen. Die Anwesenheit der Dextrine findet man, wie bei Abschnitt: „Gummi" angegeben. Bei Gegenwart von Rohrzucker ist dem Weine möglichst reine, ausgewaschene Hefe zuzusetzen und nach beendeter Gährung zu polarisiren. Die Schlussfolgerungen sind dann dieselben wie bei zuckerarmen Weinen. — Zur Polarisation sind nur grosse, genaue Apparate zu benutzen. Die Drehung ist nach Landolt auf Wild'sche Grade umzurechnen:

1° Wild = 4,6043° Soleil,
1° Soleil = 0,217189° Wild,
1° Wild = 2,89005° Ventzke,
1° Ventzke = 0,346015° Wild.

Zur Ermittelung eines etwaigen Zusatzes von Gummi versetzt man 4 Kubikcentim. Wein mit 10 Kubikcentim. Weingeist von 96 Volumprocent. Bei Anwesenheit von Gummi wird die Mischung milchig trübe und klärt sich erst nach vielen Stunden. Der entstehende Niederschlag haftet zum Theil an den Wandungen des Glases und bildet feste Klümp-

chen. In echtem Weine entstehen nach kurzer Zeit Flocken, welche sich bald absetzen und ziemlich locker bleiben. Zur näheren Prüfung empfiehlt es sich, den Wein zur Syrupdicke einzudampfen, mit Weingeist von obiger Stärke auszuziehen, und den unlöslichen Theil in Wasser zu lösen. Man versetzt diese Lösung mit etwas Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1,10), erhitzt unter Druck 2 Stunden lang und bestimmt dann den Reductionswerth mit Fehling'scher Lösung unter Berechnung auf Dextrose. Bei echten Weinen erhält man auf diese Weise keine irgend erhebliche Reduction. (Dextrine würden auf dieselbe Weise zu ermitteln sein.) — Da man in einigen Fällen das Vorkommen von Mannit im Weine beobachtet hat, so ist beim Auftreten von spiessförmigen Krystallen im Extract und Glycerin auf Mannit Rücksicht zu nehmen. — Bei der Bestimmung des Stickstoffs ist die Natronkalk-Methode anzuwenden. — Zur Bestimmung der Mineralstoffe werden 50 Kubikcentim. Wein angewandt. Findet eine unvollständige Verbrennung statt, so wird die Kohle mit etwas Wasser ausgelaugt und für sich verbrannt. Die Lösung dampft man in der gleichen Schale ein und glüht die Gesammtmenge der Asche schwach. — Chlorbestimmung. Der Wein wird mit Natriumcarbonat übersättigt, eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit Wasser erschöpft. In dieser Lösung ist das Chlor titrimetrisch nach Volhard oder auch gewichtsanalytisch zu bestimmen. Weine, deren Asche durch einfaches Glühen nicht weiss wird, enthalten in der Regel erhebliche Mengen von Chlor (Kochsalz). — Schwefelsäure ist im Wein direkt mit Baryumchlorid zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure ist nur dann auszuführen, wenn die qualitative Prüfung auf ein Vorhandensein anormaler Mengen derselben schliessen lässt. (Bei schleimigen oder stark trüben Weinen ist die vorherige Klärung mit spanischer Erde zu empfehlen.) Kommt es in einem besonderen Falle darauf an zu untersuchen, ob freie Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat vorhanden, so muss der Beweis geliefert werden, dass mehr Schwefelsäure zugegen ist, als sämmtliche Basen zur Bildung neutraler Salze erfordern. — Phosphorsäure. Bei Weinen mit nicht deutlich alkalisch reagirender Asche ist die Bestimmung in der Weise auszuführen, dass der Wein mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen wird; alsdann ist die Molybdänmethode anzuwenden. Reagirt die Asche erheblich alkalisch, so kann die salpetersaure Lösung derselben unmittelbar zur Phosphorsäurebestimmung verwendet werden. — Die übrigen Mineralstoffe des Weines (auch Thonerde) sind in der Asche, beziehungsweise dem Verkohlungsrückstande, nach bekannten Methoden zu bestimmen. — Zur Bestimmung der Schwefligsäure werden 100 Kubikcentim. Wein im Kohlensäurestrome nach Zusatz von Phosphorsäure abdestillirt. Zur Aufnahme des Destillates werden 5 Kubikcentim. Normal-Jodlösung vorgel[illegible] N[illegible]dem das erste Drittel abdestillirt ist, wird das Destillat, wel[illegible]rschuss von freiem Jod enthalten muss, mit Salzsäure

angesäuert, erwärmt und mit Baryumchlorid versetzt. — Der chemische Nachweis des Verschnittes von Traubenwein mit Obstwein ist nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen nur ausnahmsweise mit Sicherheit zu führen. Namentlich sind alle auf einzelne Reactionen sich stützenden Methoden, Obstwein vom Traubenwein zu unterscheiden, trüglich; auch kann nicht immer aus der Abwesenheit von Weinsteinsäure oder aus der Anwesenheit geringer Mengen derselben, mit Gewissheit geschlossen werden, dass ein Wein kein Traubenwein sei.

Bei der Darstellung von Kunstwein, beziehungsweise als Zusatz von Most oder Wein, werden erfahrungsgemäss neben Wasser zuweilen folgende Substanzen verwendet: Weingeist (direkt oder in Form gespriteter Weine), Rohrzucker, Stärkezucker und zuckerreiche Stoffe (Honig), Glycerin, Weinstein, Weinsteinsäure, andere Pflanzensäuren und solche enthaltende Stoffe, Salicylsäure, Mineralstoffe, arabisches Gummi, Gerbsäure und gerbstoffhaltige Materialien (z. B. Kino, Catechu), fremde Farbstoffe, Aetherarten und Aromata. Die Bestimmung, beziehungsweise der Nachweis der meisten dieser Substanzen ist oben bereits angegeben worden, mit Ausnahme der Aromata und Aetherarten, für welche Methoden vorläufig noch nicht empfohlen werden können. — Speciell sind hier noch folgende Substanzen zu erwähnen, welche zur Vermehrung des Zuckers, Extractes und der freien Säuren Verwendung finden: Dörrobst, Tamarinden, Johannisbrod, Datteln, Feigen.

B. Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Weine. I. a. Prüfungen und Bestimmungen, welche zum Zweck der Beurtheilung des Weines in der Regel auszuführen sind: Extract, Weingeist, Glycerin, Zucker, freie Säuren überhaupt, freie Weinsteinsäure, qualitativ, Schwefelsäure, Gesammtmenge der Mineralbestandtheile, Polarisation, Gummi, bei Rothweinen fremde Farbstoffe. — b. Prüfungen und Bestimmungen, welche ausserdem unter besonderen Verhältnissen auszuführen sind: Specifisches Gewicht, Flüchtige Säuren, Weinstein und freie Weinsteinsäure, quantitativ; Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Salicylsäure, Schwefligsäure, Gerbstoff, Mannit, einzelne Mineralbestandtheile, Stickstoff. — Die Commission hält es für wünschenswerth, bei der Mittheilung der in der Regel auszuführenden Bestimmungen obige (unter a. angeführte) Reihenfolge beizubehalten.

II. Die Commission kann es nicht als ihre Aufgabe betrachten, eine Anleitung zur Beurtheilung der Weine zu geben, glaubt aber auf Grund ihrer Erfahrungen auf folgende Punkte aufmerksam machen zu sollen. Weine, welche lediglich aus reinem Traubensafte bereitet sind, enthalten nur in seltenen Fällen Extractmengen, welche unter 1,5 Grm. in 100 Kubikcentim. liegen. Kommen somit extractärmere Weine vor, so sind sie zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so niederen Extractmengen vorkommen. Nach Abzug der „nicht-

flüchtigen Säuren" beträgt der Extractrest bei Naturweinen nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen mindestens 1,1 Grm. in 100 Kubikcentim., nach Abzug der „freien Säuren" mindestens 1,0 Grm. Weine, welche geringere Extractreste zeigen, sind zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges so geringe Extractreste enthalten. Ein Wein, der erheblich mehr als 10 Proc. der Extractmenge an Mineralstoffen ergibt, muss entsprechend mehr Extract enthalten, wie sonst als Minimalgehalt angenommen wird. Bei Naturweinen kommt sehr häufig ein annäherndes Verhältniss von 1 Th. Mineralstoffe auf 10 Th. Extract vor. Ein erhebliches Abweichen von diesem Verhältniss berechtigt aber noch nicht zur Annahme, dass der Wein gefälscht sei. — Die Menge der freien Weinsteinsäure beträgt nach den bisherigen Erfahrungen in Naturweinen nicht mehr als $^1/_6$ der gesammten „nichtflüchtigen Säuren". Das Verhältniss zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Th. Weingeist zu 7 Th. Glycerin und 100 Th. Weingeist zu 14 Th. Glycerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glycerinverhältniss zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist, beziehungsweise Glycerin, zu schliessen. Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens ein Volumprocent) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurtheilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen. — Bei Beurtheilung von Süssweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maassgebend. — Für die einzelnen Mineralstoffe sind allgemein gültige Grenzwerthe nicht anzunehmen. Die Annahme, dass bessere Weinsorten stets mehr Phosphorsäure enthalten sollen als geringere, ist unbegründet. — Weine, welche weniger als 0,14 Grm. Mineralstoffe in 100 Kubikcentim. enthalten, sind zu beanstanden, wenn nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges, die gleicher Behandlung unterworfen waren, mit so geringen Mengen von Mineralstoffen vorkommen. Weine, welche mehr als 0,05 Proc. Kochsalz in 100 Kubikcentim. enthalten, sind zu beanstanden. — Weine, welche mehr als 0,092 Grm. Schwefelsäure (SO_3), entsprechend 0,20 Grm. Kaliumsulfat (H_2SO_4) in 100 Kubikcentim. enthalten, sind als solche zu bezeichnen, welche durch Verwendung von Gyps oder auf andere Weise zu reich an Schwefelsäure geworden sind. — Durch verschiedene Einflüsse können Weine schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; sie können auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; auch kann der Farbstoff der Rothweine sich in fester Form abscheiden, ohne dass alle diese Erscheinungen an und für sich berechtigten, die Weine deshalb als unecht zu bezeichnen. — Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gährung auftritt, so gestattet dies noch nicht die Annahme, dass ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Substanzen, z. B. Honig u. a. stattgefunden habe, denn die erste Gährung kann durch verschiedene Umstände verhindert oder dem Wein kann nachträglich ein zuckerreicher Wein beigemischt worden sein.

Beachtenswerth sind die betreffenden Arbeiten von Barth[1]) und Borgmann[2]).

Zur Nachweisung eines Wasserzusatzes zum Wein empfiehlt E. Egger[3]) die Prüfung auf Salpetersäure.

J. Moritz erörtert den grossen Einfluss der Lage des Weinberges und des Jahrganges auf die Zusammensetzung des Mostes. 1877er Rheingauer Riesling aus verschiedenen Lagen ergab

		Säure	Zucker
	1)	Säure 1,6 Proc.	Zucker 16,9 Proc.
	2)	„ 1,4 „	„ 14,5 „
	3)	„ 0,95 „	„ 15,0 „
	4)	„ 1,00 „	„ 17,9 „
1880er ergab	5)	„ 0,84 „	„ 20,9 „
	6)	„ 1,02 „	„ 18,7 „

Einfluss des Jahrganges, bei gleicher Traubensorte und gleicher Lage: Riesling aus dem Geisenheimer Anstaltsweinberge ergab

	Säure	Zucker
1877	Säure 1,4 Proc.	Zucker 14,5 Proc.
1878	„ 0,7 „	„ 16,3 „
1879	„ 2,1 „	„ 10,5 „
1880	„ 1,02 „	„ 18,7 „

Das sind so grosse Unterschiede, dass man sich nicht wundern könnte, wenn Jemand, der diese Verhältnisse nicht kennt, behaupten würde, es sei nicht möglich, dass der aus dem obigen Moste von 1879 gewonnene Wein auf derselben Stelle gewachsen sei, wie der aus dem Moste von 1880 erzielte, und doch können, wenn man sehr gute Jahrgänge mit in Betracht zieht, noch viel beträchtlichere Unterschiede sich zeigen. — Um eine weitere Grundlage für die Beurtheilung der Reinheit der Weine vom chemischen Standpunkte aus zu gewinnen, hat man sein Augenmerk auch auf das Verhältniss gerichtet, in welchem die einzelnen Bestandtheile zu einander stehen. Damit diese Grundlage eine einigermaassen sichere werde, ist es selbstverständlich nothwendig, dass die Zusammensetzung einer grossen Anzahl zweifellos reiner Weise ermittelt wird. Folgende Analysen reiner Naturweine (vgl. J. 1883. 854) zeigen, mit wie grosser Vorsicht man bei der Beurtheilung der Reinheit eines Weines auf Grundlage dieser Verhältnisszahlen verfahren muss, wenn man nicht Gefahr laufen will, Weine als nicht rein zu bezeichnen, welche es doch

---

1) Die Weinanalyse. Commentar der im Kaiserl. Gesundheitsamte 1884 zusammengestellten Beschlüsse der Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines. Zugleich ein Leitfaden zur Untersuchung und Beurtheilung von Weinen, für Chemiker und Juristen bearbeitet von Max Barth. Mit Vorwort von J. Nessler. Mit 7 Abbildungen auf einer Tafel. Preis 1,50 Mark. (Hamburg und Leipzig 1884. Verlag von Leopold Voss.)

2) Anleitung zur chemischen Analyse des Weines von E. Borgmann. Mit Vorwort von C. Fresenius. Mit zwei Tafeln in Farbendruck und 23 Holzschnitten im Texte. Preis 3 Mark. (Wiesbaden 1884. C. W. Kreidel's Verlag.)

3) Archiv für Hygiene 1884 S. 373.

sind. Ein 1881 im Anstaltsweinberge Geisenheim gewachsener und in der Anstalt gekelterter Rieslingwein enthielt:

Säure	1,14 Proc. (als Weinsäure berechnet)
Extract	2,89 Proc.
Mineralstoffe	0,15 „
Phosphorsäure	0,0205 „
Schwefelsäure	0,0230 „
Alkohol	10,35 Vol.-Proc. oder 8,3 Grm. in 100 Kubikcentim.
Glycerin	0,8596 Proc.
Polarisation	±0
Spec. Gewicht	0,9980

Ein 1882er Weisswein von der Haardt enthielt:

Säure	0,63 Proc.
Extract	2,36 „
Mineralstoffe	0,368 „
Phosphorsäure	0,0300 „
Alkohol	6,85 Vol.-Proc. oder 5,4 Grm. in 100 Kubikcentim.
Glycerin	0,646 Proc.
Polarisation	±0

Es wird bekanntlich vielfach angenommen, der Gehalt an Extract müsse bei reinen Weinen etwa das Zehnfache des Gehaltes an Mineralstoffen betragen. Auf Grund dieser Annahme müssten die beiden oben angeführten, zweifellos reinen Weine als nicht rein erklärt werden, denn der Extractgehalt beträgt in dem einen Falle fast das 20fache, in dem anderen Falle aber nur das 6,5fache des Gehaltes an Mineralstoffen. Ueberhaupt schwanken diese Verhältnisszahlen zwischen weiten Grenzen. So haben sich beispielsweise bei den von Moritz bis jetzt ausgeführten Analysen reiner Weine folgende Maximal- und Minimal-Verhältnisse ergeben: Extract nach Abzug der freien Säure: 1,78 bis 1,10 Proc. Verhältniss der Mineralstoffe zum Extract: 1:19,2 bis 1:6,4. Verhältniss der Phosphorsäure zu den Mineralstoffen: 1:12,3 bis 1:4,9. Alkohol zu Glycerin: 100:12,3 bis 100:7,7. Selbstverständlich bezeichnen diese Zahlen noch keineswegs die möglichen Grenzen. — Der Phosphorsäuregehalt geht bis 0,014 Proc. herunter.

C. *Bierbrauerei.*

Gerste und Malz. M. Märcker[1]) bespricht eingehend den Anbau von Gerste für Bier- und Spiritusfabrikation. Eine gute Braugerste soll einen hohen Stärkemehlgehalt haben, um, wenn sie in Malz übergeführt und in Würze verwandelt ist, einen möglichst hohen Extractgehalt zu bieten. Sie soll ferner eine vollendete Keimfähigkeit zeigen, gleichmässig quellen, gleichmässig und schnell wachsen, wenn ein gutes und gesundes Malz erzeugt werden soll. Der Brauer verlangt ferner von der guten Braugerste, dass das Stärkemehl des Gerstenkornes

1) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 850; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 268, 610 und 866.

möglichst gleichmässig und schnell sich auflöse; zu diesem Zweck muss das Innere des Kornes eine eigenthümliche Beschaffenheit haben. Die Gerste muss frei von Schimmelpilzen, frei von Bakterien, vollständig frei von Geruch sein, beim Mälzen und bei dem nachherigen Verarbeiten dürfen aus dieser Gerste keinerlei riechende und schmeckende Stoffe in die Würze und das Bier übergehen. Endlich verlangt der Brauer, dass die Gerste einen gewissen Stickstoffgehalt besitze, oder aber auch, wie man dem nach neueren Untersuchungen wohl auch entgegenstellen kann, dass ein gewisser Stickstoffgehalt in der Gerste nicht überschritten werde. Märcker fand in der bestbezahlten Saal-Gerste keinen höheren Proteingehalt als 9 bis 9,5 Proc. 100 Gerstenkörner wiegen 3 bis 5,26 Grm. Die beste Gerste enthält 6,5 Proc. Schalen, andere bis 14,2 Proc. — Bei der Brenngerste ist dagegen eine gewisse Feinschaligkeit des Kornes allerdings auch erwünscht, aber namentlich eine möglichst gleichmässige Dicke der Schale. Die Dicke und Beschaffenheit der Samenschale ist ja von Einfluss auf die Zeit und die Gleichmässigkeit des Quellens, und die letztere ist wiederum von Einfluss auf die Güte des Malzes, auf die Entwickelung des keimenden Samenkorns. Für die Brenngerste, ebenso wie für die Braugerste, ist es ferner nothwendig, dass ihre Keimfähigkeit eine sehr hohe sei. Ein geringeres Erforderniss als für die Braugerste ist es für die Brenngerste, dass sie einen hohen Extractgehalt besitze. Ganz gleichgültig ist die Extractmenge freilich für Brennzwecke auch nicht, denn die Gerste trägt mit ihrem Stärkemehlgehalt auch zur Erzeugung von Spiritus bei; aber von so hohem Werth ist ein hoher Stärkemehlgehalt der Gerste, welche als Malz in Brennereien Verwendung findet doch nicht, wie für die Brauereizwecke. Endlich aber ist ein niedriger Proteingehalt für die Brenngerste aller Wahrscheinlichkeit nach nicht nur nicht erwünscht, sondern es ist umgekehrt sogar erwünscht, dass die Brenngerste einen hohen Proteingehalt besitzt. Die Brenngerste wird lediglich verwandt, um Diastase zu erzeugen, welche letztere aus den stickstoffhaltigen Substanzen des Samenkorns entsteht, die beim Keimungsvorgange eigenthümliche Veränderungen erleiden. Die Eiweissstoffe des Samenkorns werden dabei in die Diastase übergeführt, welche im Stande ist, Stärkemehl in Maltose und Dextrin zu verwandeln. Die Diastase gehört direkt zur Klasse der Eiweissstoffe, und wird zweifellos nur aus den Proteinstoffen des Samenkorns entstanden sein, so dass für diese Zwecke eine an Protein reiche Gerste vorzuziehen sein wird (vgl. J. 1883. 872).

W. Johannsen[1]) untersuchte eingehend die Entwicklung und Zusammensetzung des Endospermes der Gerste. — Ch. Grönlund[2]) spricht sich ebenfalls für die Verwendung mehliger Gerste bei der Malzbereitung aus.

1) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 1884 Heft 3 S. *1; Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 278; Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1884 S. 646.

2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 457.

Nach Reinke[1]) wiegen 100 Körner der Gerste von 1884 3,3 bis 5,0 Grm., die Keimfähigkeit schwankt zwischen 34 und 99,8 Proc.

Die Angabe von Bungener und Fries (J. 1883. 872), dass sich Stärke in 1procentiger Salicylsäurelösung gut löst, wird von M. Schwarz[2]) bestätigt. Derselbe findet aber, dass Salicylsäure lösend auf Kupferoxydul einwirkt, so dass bei der Titration mit Fehling'scher Lösung zu niedrige Resultate gefunden werden. — H. Bungener[3]) widerlegt diese Angaben.

J. Balke[4]) hat verschiedene Proben Gerste von 1883 und die daraus dargestellten Malze untersucht; gefunden wurden in Procenten

Gerste	der Gerste	der Trockensubstanz				Keimfähigkeit
	Trockensubstanz	Stärkewerth	Proteïn berechnet	Asche	In d. Asche Phosphorsäure Proc.	Proc.
Mährische I.	84,84	64,8	8,89	2,77	31,82	98,0
Mährische II.	85,82	69,2	9,68	2,76	35,14	95
Schlesische .	85,19	63,2	10,71	3,02	20,54	84
1882er . .	88,19	65,6	9,1	2,7	32,75	95
Magdeburger	84,77	68,9	10,77	2,56	37,19	96
Stumsdorfer .	87,75	71,4	10,07	3,08	28,75	95,8
Cöthener . .	85,84	69,9	10,16	2,58	37,8	97,5
Arnswalder .	86,34	71,0	10,5	2,46	33,0	—

Malz	des Malzes	der Trockensubstanz				Im Extract	
	Trockensubstanz	Extract	Proteïn berechn.	Asche	In d. Asche Phosphorsäure Proc.	Maltose Proc.	M:NM = 1:
Mährisches I.	91,18	75,54	11,79	2,65	38,5	69,5	0,46
Mährisches II.	92,22	73,68	9,4	2,85	32,18	72,3	0,39
Schlesisches .	89,35	75,26	8,53	2,48	37,35	68,72	0,45
Magdeburger	89,34	72,9	10,44	2,39	40,0	72,71	0,38
Stumsdorfer .	93,3	76,19	10,25	2,39	—	70,28	0,31
Cöthener . .	93,2	74,93	9,94	2,49	—	70,68	0,31

Unter mehreren Gersten ist diejenige die beste, welche das höchste Körnergewicht hat, weil die schwerere Gerste mehr Stärkemehl enthält; die Farbe soll lichtgelb, nicht rothspitzig sein, die Gestalt der Körner voll, bauchig, feinhülsig, der Mehlkörper mürbe, nicht speckig, der Keim unverletzt und grünlich-gelb von Farbe, der Geruch gesund, nicht dumpfig. Um zunächst Zahlen zu gewinnen von Malzen für nord-

1) Wochenschrift f. Bierbrauerei 1884 S. 569 und 617.
2) Amerikan. Bierbr. 1884 S. 9.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 217.
4) Wochenschrift f. Bierbrauerei 1884.

deutsche Biere, welche im Allgemeinen einen mehr weinigen Charakter haben als die süddeutschen, speciell die münchener, wurden aus Berliner Brauereien Malzproben untersucht. Die Probe-Malze stammten aus mährischer, schlesischer, Saal- und Oderbruch-Gerste, waren nach Urtheil der Fachleute erster Qualität und alle gut ausgedarrt. Nach Lintner und Aubry (J. 1882. 840 u. 851) soll gutes Malz eine Extractausbeute von mindestens 71 Proc. in der Trockensubstanz geben; im Extract sollen 64 bis 69 Proc. Maltose sein, und demnach das Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose im Extract wie 1 : 0,45 bis 1 : 0,55 sich stellen. Ist dieses Verhältniss höher, etwa wie 1 : 0,30, so vergähren die Biere zu stark und halten wenig Schaum, ist es niedriger, etwa 1 : 0,60, so ist zu wenig Maltose in der Würze, und die Biere vergähren zu schwach. Diese Verhältnisse sind sicherlich für Malze zu den vollmündigen bayerischen Bieren richtig; in Malzen zu den lichten und weinigen norddeutschen Bieren wurden aber in den obigen Musterproben stets eine grössere Menge an Maltose im Extract, nämlich 68 bis 75 Proc. gefunden, und es dürfte für norddeutsche Malze sich das günstigste Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose im Extract wie 1 : 0,35 bis 1 : 0,47 stellen. Aus der Praxis wurde dann auch stets bestätigt, dass solche Malze normale Würzen, schöne Gährungen und schmackhafte Biere liefern. Eine weitere Forderung, welche Linter und Aubry an ein gutes Malz stellen, wurde durchaus bestätigt gefunden, dass nämlich gutes Malz nach obiger Methode gemaischt 20 Minuten nach der Abmaischtemperatur von 70° vollständig verzuckert sein soll. — Es folgen die Analysen von 33 Malzsorten aus den verschiedensten Gegenden Norddeutschlands; nur die Probe Nr. 1 stammt aus Baden, die Proben Nr. 5 und 20 aus dem Elsass (elsässer und ungarische Gerste). Bei denjenigen Malzen, welche innerhalb 20 Minuten nach Erreichung der Abmaischtemperatur von 70° noch nicht verzuckert waren, ist die Verzuckerungsdauer in Minuten angegeben, alle übrigen waren innerhalb 20 Minuten verzuckert. Die Jodprobe wurde von 5 zu 5 Minuten gemacht: (siehe Tabelle S. 962).

Die Proben Nr. 2 bis 5 waren sehr mangelhaft, Nr. 3 war stark glasig, sehr kurz entwickelter Graskeim, einzelne Körner stark gebräunt, andere noch schön weiss. Die Probe Nr. 5 enthielt gleichfalls zum Theil stark gebräunte Körner und lieferte eine vollständig trüb filtrirende Würze. Die übrigen Proben waren meist gut, die diastatische Kraft war wenig geschwächt und demnach die Verzuckerungsdauer normal; wo diese 20 Minuten erheblich überschritt, wurde zur Vorsicht beim Maischen und zu längerem Stehenbleiben bei der Verzuckerungstemperatur von 60° gerathen. Bei den Proben Nr. 25 bis 33 andererseits wurde schnelleres Heraufmaischen empfohlen, damit nicht zu viel Zucker in die Würze gelange. Anderenfalls würden die Biere zu stark vergähren und dann leer schmecken (vgl. J. 1883. 886).

Laufende Nr.	In der Trocken-substanz Extract Proc.	Im Extract Maltose Proc.	Im Extract Verhältniss von Maltose zu Nichtmaltose	Verzuckerungsdauer in Minuten
1	73,0	59,2	1 : 0,69	65
2	70,06	64,22	1 : 0,56	25
3	70,8	66,9	1 : 0,49	45
4	74,4	67,0	1 : 0,49	25
5	73,5	67,5	1 : 0,48	40
6	72,75	68,0	1 : 0,47	30
7	75,3	68,72	1 : 0,45	25
8	76,5	69,0	1 : 0,44	30
9	75,54	69,5	1 : 0,46	—
10	74,0	69,75	1 : 0,43	30
11	71,7	70,0	1 : 0,43	35
12	76,2	70,23	1 : 0,4	—
13	74,93	70,63	1 : 0,4	—
14	75,7	70,7	1 : 0,41	—
15	73,7	71,94	1 : 0,39	40
16	75,8	72,0	1 : 0,39	—
17	73,62	72,23	1 : 0,38	35
18	76,92	72,3	1 : 0,38	—
19	73,68	72,3	1 : 0,39	—
20	72,9	72,71	1 : 0,38	—
21	73,53	72,8	1 : 0,37	35
22	73,0	73,0	1 : 0,37	—
23	75,0	73,3	1 : 0,36	—
24	71,68	73,6	1 : 0,35	—
25	76,9	74,7	1 : 0,34	—
26	78,25	74,9	1 : 0,34	—
27	74,6	75,5	1 : 0,32	—
28	76,7	76,2	1 : 0,31	—
29	77,12	76,2	1 : 0,31	35
30	75,2	77,3	1 : 0,29	—
31	76,5	77,5	1 : 0,29	—
32	73,3	77,8	1 : 0,28	30
33	77,12	77,8	1 : 0,29	—

L. Marx[1]) vergleicht die Zusammensetzung von 400 Gersten verschiedener Länder und kommt zu dem Resultate, dass der Gehalt derselben an stickstoffhaltigen Verbindungen und Phosphorsäure so wechselt, dass man sich bei Beurtheilung der Gerste nicht auf das Land verlassen kann, sondern in jedem einzelnen Falle nur auf die Analyse.

Dieses hat anscheinend M. A. Hannover[2]) nicht berücksichtigt, welcher aus einigen Versuchen im Carlsberger Laboratorium schliesst, dass dänische Gerste immer eine an Maltose reichere Würze gebe, als deutsche. Da die Richtigkeit dieser Behauptung der Bestätigung bedarf, so mögen von den 7 Maischversuchen folgende 3 angeführt werden. In der Hauptbrauerei fängt das Einteigen, welches etwa 20 Minuten

1) Revue univers. de la brasserie 1884 Nr. 554.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 790.

dauert, bei jedem Sud um 9 Uhr 25 Min. Vorm. an, die Maischmaschine wird sogleich in Gang gesetzt, das Maische- und Würzekochen wird in geschlossenen Kesseln durch indirekten Dampf nach dem System Jacobsen vorgenommen; es wird im Wasser auf 34⁰ eingeteigt, nach dem ersten Maischen ist die Temperatur im Maischbottich 49⁰, nach dem zweiten 61⁰ und nach dem letzten 74⁰. Bei den zwei ersten Maischkochen, den Dickmaischkochen, dauert es eine halbe Stunde, ehe die Maische zum Sieden kommt, bei dem letzten, dem Lautermaischkochen, nur eine Viertelstunde, und die Kochzeiten sind $^3/_4$, $^1/_2$, $^1/_4$ Stunde. Ehe die Läutermaische in den Kessel läuft, bleibt die Maische $^3/_4$ Stunde im Maischbottich. Die 11 herausgenommenen Proben waren:

I. 10 Uhr, aus dem Maischbottich, ehe die erste Dickmaische in den Kessel lief.
II. 11 Uhr 15 Min., aus dem Maischkessel (1. Dickmaische nach dem Kochen).
III. 11 Uhr 30 Min., aus dem Maischbottich, ehe die zweite Dickmaische in den Kessel lief.
IV. 12 Uhr 30 Min., aus dem Maischkessel (2. Dickmaische nach dem Kochen).
V. 1 Uhr 15 Min., aus dem Maischbottich, ehe die Läutermaische in den Kessel lief.
VI. 2 Uhr, aus dem Maischkessel (3. oder Läutermaische nach dem Kochen).
VII. 2 Uhr 30 Min., aus dem Seihbottich.
VIII. 4 Uhr 30 Min., von der ersten Würze.
IX. 7 Uhr 30 Min., aus dem Würzekessel (um diese Zeit ist gewöhnlich alles von den Trebern gelaufen).
X. 10 Uhr, aus dem Kühlschiffe.
XI. 7 Uhr, aus dem Gährbottich beim Anstellen.

	Carlsberger Malz aus dänischer Gerste I.					Carlsberger Malz aus dänischer Gerste II.					Carlsberger Malz $^2/_3$ aus dänischer + $^1/_3$ aus deutscher Gerste				
	Extract	Maltose	Dextrin	M.:D.	Stickstoff	Extract	Maltose	Dextrin	M.:D.	Stic off	Extract	Maltose	Dextrin	M.:D.	Stickstoff
I.	5,2	2,6	1,2	2,2	2,00	5,6	3,3	0,9	3,3	1,96	4,6	2,2	1,1	2,0	2,18
II.	19,8	12,2	6,5	1,9	0,65	23,2	13,5	8,2	1,7	0,56	20,4	10,4	7,5	1,4	0,59
III.	11,0	6,8	2,8	2,4	1,24	12,2	8,1	2,6	3,0	1,18	10,4	6,4	3,3	2,0	1,26
IV.	21,0	10,2	9,4	1,1	0,58	23,8	12,0	9,8	1,2	0,61	22,6	11,5	9,8	1,2	0,63
V.	18,9	12,4	5,3	2,3	0,73	18,6	12,6	5,4	2,4	0,80	18,2	11,7	5,5	2,1	0,83
VI.	23,4	13,6	8,6	1,6	0,68	22,8	14,7	7,4	2,0	0,70	22,0	12,7	8,1	1,6	0,72
VII.	20,8	13,8	5,6	2,5	0,71	18,9	12,5	4,6	2,6	0,74	20,3	13,2	5,8	2,3	0,74
VIII.	22,6	15,2	5,9	2,6	0,70	21,9	14,9	5,6	2,7	0,69	21,5	14,2	6,3	2,3	0,79
IX.	13,5	9,2	3,3	2,8	0,75	13,8	9,7	3,4	2,8	0,75	13,6	8,5	4,0	2,1	0,81
X.	14,0	9,8	3,3	3,0	0,74	14,6	9,8	3,4	2,8	0,74	14,0	9,3	4,0	2,3	0,78
XI.	14,3	10,3	3,3	3,1	0,77	14,6	10,2	3,7	2,8	0,70	14,0	9,8	3,8	2,5	0,77

P. Behrend und H. Stürcke[1]) geben Beiträge zur Chemie des Mälzungsprocesses. Um die Wirkung des Quellungswassers

1) Wochenschrift f. Bierbrauerei 1884 S. 774; Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 1074.

festzustellen, wurden je 10 Kilogrm. Gerste dreimal mit 10 Liter Wasser übergossen:

	Saalgerste Prov. Sachsen	Böhmische Gerste	Ungarische Gerste
	Grm	Grm.	Grm.
1000 Körner wiegen lufttrocken .	47,48	42,40	39,56
1000 Körner wiegen trocken . .	40,22	35,82	33.44
10 Kilogrm. nahmen Wasser auf:	Liter	Liter	Liter
1. nach 14 Stunden einschliesslich des anhaftenden Wassers . .	2,90	3,00	2,88
2. nach weiteren 24 Stunden . .	1,03	1,04	1,20
3. nach weiteren 24 Stunden . .	0.68	0,68	0,80
Summe	4,61	4,72	4.88

Die Summe des im Ganzen aufgenommenen Wassers steigt hiernach zwar mit fallendem Körnergewicht, doch ist der Unterschied so gering, dass es wohl unstatthaft ist weiter gehende Schlüsse auf diese Zahlen zu bauen, ganz besonders, da das der Gerste mechanisch anhaftende Wasser in dieser Summe inbegriffen ist und eine bestimmte Menge kleinkörniger Gerste eine grössere Gesammtoberfläche hat und daher mehr Wasser durch Adhäsion zurückhalten dürfte als dieselbe Menge eines grosskörnigen Materials. Durch das ablaufende Quellwasser wurden aus 10 Kilogrm. Gerste ausgezogen:

	Saalgerste			Böhmische Gerste			Ungarische Gerste		
		davon			davon			davon	
	Trocken-substanz	Organ. Substanz	Anorgan. Substanz	Trocken-substanz	Organ. Substanz	Anorgan. Substanz	Trocken-substanz	Organ. Substanz	Anorgan. Substanz
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1. Quellwasser . .	27,18	12,90	14,28	30,38	14,39	15,99	42,23	20.15	22.08
2. „ . .	11,57	5,25	6,32	14,12	5,68	8,44	16,79	9,13	7.66
3. „ .	6,62	4,76	1,86	7,15	4,55	2,60	7,51	4,98	2.53
Summe	45,37	22,91	22,46	51,65	24,62	27.03	66,53	34,26	32,27
Mithin entzogen Proc.	0,55	0,22	10,07	0,63	0,31	11,31	0,79	0,42	13,50

Jeder Praktiker weiss, dass man bei der Malzbereitung leicht eine Gerste zu lange quellen lassen kann. Die hierdurch bedingten Nachtheile zeigen sich dadurch, dass die Keimung eine unregelmässige und, wenigstens bei der Bierbrauerei, die Gährung in Folge mangelhafter Ernährung der Hefe eine träge, unnormale wird. Diese Störungen sind jedenfalls mit auf eine allzustarke Extraction nothwendiger mineralischer Stoffe, wie Kali und Phosphorsäure, zurückzuführen, und können daher bei einer sehr kleinkörnigen Gerste, aus welcher in kurzer Zeit viel Mineral-



substanzen gelöst werden, besonders leicht eintreten. Eine grosse Vorsicht beim Quellen kleinkörniger Gerste wird daher wohl am Platze sein.

Zur Untersuchung der Veränderung der Stickstoffverbindungen beim Keimen wurden folgende Versuche ausgeführt:

Versuch A mit grosskörniger Saalgerste. 1000 Körner wiegen 47,48 Grm. 250 Grm. ursprüngliche Gerste (I) wurden gewaschen und dann mit je 250 Kubikcentim. hartem Leitungswasser je 24 und 12 Stunden zum Quellen angesetzt. Nach 36 Stunden war die Gerste quellreif (II). In flacher Schicht wurde die Gerste auf dem Boden einer Krystallisirschale ausgebreitet und durch aufgelegtes feuchtes Filtrirpapier vor dem Austrocknen geschützt. Nach 22 Stunden brachen die Wurzelkeime gleichmässig hervor (III). Nach 62 Stunden waren die Wurzelkeime durchschnittlich so lang als das Gerstenkorn, der Graskeim bis etwa $^2/_3$ des Korns entwickelt (IV). Nach 86 Stunden: Wurzelkeime etwa $1^1/_2$mal so lang als das Korn, Graskeim $^3/_4$ des Korns (V). Nach 134 Stunden sind die meisten Wurzelkeime doppelt so lang als das Gerstenkorn, vereinzelte Graskeime brechen unter der Spitze hervor, die meisten haben die volle Länge des Korns (VI). In der Praxis würde dieses Stadium schon als „schwach überwachsenes Malz" bezeichnet werden. Von jedem Stadium wurden etwa 35 bis 40 Grm. Probe entnommen, und zwar wurden von III bis VI, die in ihrer Entwicklung am meisten dem Durchschnitt entsprechenden Körner einzeln ausgesucht. Zur Bestimmung des Körnergewichtes wurden 3mal je 100 Körner gewogen und bis zur Gewichtsconstanz im Luftbade getrocknet. In je 25 der getrockneten unzerkleinerten Körner wurde der Gesammtstickstoff bestimmt. — Zur Bereitung des Wasserextractes wurden 15 Grm. der feuchten Gerste (bei I nur 10 Grm.) auf das Sorgfältigste unter Wasser zerquetscht, die Masse zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt und unter häufigem Umschütteln 2 Tage digerirt. Vom vollkommen klaren Filtrat wurden je 100 Kubikcentim. zur Stickstoffbestimmung, wie oben beschrieben, eingedampft. — Zur Bereitung des eiweissfreien Extractes wurden 15 Grm. (bei I wieder nur 10 Grm.) mit 250 Kubikcentim. Wasser gekocht, zerquetscht, nochmals gekocht, mit 50 Kubikcentim. Eisenacetatlösung etwa 10 Minuten zum Sieden erhitzt, zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt, vom Filtrat wurden 100 Kubikcentim. zur Stickstoffbestimmung verwandt.

Versuch B, mit kleinkörniger ungarischer Gerste (1000 Körner lufttrocken = 39,56 Grm.) wurde in etwas grösserem Maassstabe angestellt. 5 Kilogrm. wurden mit je 5 Liter Wasser wie bei A gequellt und auf der Malztenne zur Keimung angesetzt. Stadium I, II, III wie bei A. Die Keimung gestaltete sich dann folgendermaassen:

	Nach Stunden	Länge der Wurzelkeime	Länge des Graskeims	Das Malz ist
IV	89	Etwa so lang wie das Korn	$^1/_2$ bis $^2/_3$ des Korns	Noch nicht fertig
V	113	$1^1/_2$- bis 2mal so lang als das Korn	$^3/_4$ des Korns	Reif
VI	137	Doppelt so lang als das Korn	Beinahe ganze Länge des Korns	Schwach überwachsen
VII	185	Nur wenig gegen VI verändert	Einzelne Graskeime brechen aus der Spelze hervor	Entschieden überwachsen
VIII	209	Desgl.	Viele grosse hervorgebrochene Graskeime	Stark überwachsen

Veränderungen der Stickstoffsubstanzen beim Keimen des Gerstenkornes.

A) Saalgerste.

	100 Körner wiegen trocken Grm.	100 Körner enthalten Stickstoff Milligrm.	In der Trockensubstanz sind enthalten Stickstoff Proc.					
			Insgesammt	In Wasser löslich	Als „Nicht-eiweiss"	Als Eiweiss und zwar		
						Ins-gesammt	In Wasser löslich	In Wasser unlöslich
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
I	4,025	74,0	1,838	0,332	0,178	1,660	0,154	1,506
II	3,871	70,1	1,811	0,212	0,167	1,644	0,045	1,599
III	3,814	69,2	1,814	0,217	0,159	1,655	0,056	1,599
IV	3,805	69,6	1,828	0,381	0,298	1,530	0,083	1,447
V	3,632	70,1	1,931	0,451	0,347	1,584	0,104	1,480
VI	3,430	69,8	2,035	1,045	0,489	1,546	0,556	0,990
			B) Ungarische Gerste.					
I	3,344	76,6	2,29	0,30	0,12	2,17	0,18	1,99
II	3,319	74,0	2,23	0,24	0,12	2,11	0,12	1,99
III	3,153	74,4	2,36	0,40	0,18	2,18	0,22	1,96
IV	3,145	74,5	2,37	0,79	0,43	1,94	0,36	1,58
V	3,021	74,6	2,47	0,87	0,51	1,96	0,36	1,60
VI	2,920	74,2	2,54	0,92	0,61	1,93	0,31	1,62
VII	—	—	2,65	1,08	0,67	1,98	0,41	1,57
VIII	—	—	2,68	1,11	0,74	1,94	0,37	1,57

Von 100 Theilen Gesammtstickstoff der ungarischen Gerste waren in den verschiedenen Stadien der Keimung:

	Stadium der Keimung	In Wasser löslich	Als „Nicht-eiweiss"	Als Eiweiss und zwar		
				Ins-gesammt	In Wasser löslich	In Wasser unlöslich
I	Ursprüngliche Gerste . .	13,1	5,0	95,0	8,1	86,9
II	Quellreife Gerste . . .	10,7	5,6	94,4	5,1	89,3
III	Nach 41 Stunden . . .	17,0	7,4	92,6	9,6	83,0
IV	Nach 89 Stunden . . .	33,5	18,2	81,8	15,3	76,5
V	Nach 113 Stunden . . .	35,2	20,7	79,3	14,5	64,8
VI	Nach 137 Stunden . . .	36,2	24,2	75,8	12,0	63,8
VII	Nach 185 Stunden . . .	38,4	25,4	74,6	13,0	61,6
VIII	Nach 209 Stunden . . .	41,6	27,5	72,5	14,1	58,4

Die erste Spalte zeigt die stetige, durch die Athmung bedingte Abnahme der Trockensubstanz im Gerstenkorn. Darauf, dass diese Abnahme von der ursprünglichen Gerste bis zum fertigen Malz (V) bei beiden Proben nahezu gleich ist, ist kein besonderes Gewicht zu legen, die Athmung ist ja von vielen in diesen Versuchen nicht berücksichtigten Faktoren abhängig. Die absolute Grösse des Substanzverlustes ist eine

gegenüber anderweitigen Erhebungen recht bedeutende, was wohl daher rührt, dass die Versuche im Mai und Juni, also bei warmer Witterung ausgeführt wurden, die Gerste daher rasches Wachsthum und lebhafte Athmung zeigte. Wir sehen ferner eine Abnahme des Stickstoffgehaltes von 100 Körnern vom ersten zum zweiten Stadium, welche sehr natürlich ist, da ja stickstoffhaltige Substanzen beim Quellprocess aus der Gerste ausgelaugt werden. Der Verlust beläuft sich bei der Saalgerste auf 5,2, bei der ungarischen Gerste auf 3,4 Proc. des Gesammtstickstoffs. Von da bleibt aber der Stickstoffgehalt für 100 Körner während des ganzen Keimungsprocesses ganz constant.

In den folgenden Spalten sehen wir den procentischen Gehalt an Stickstoff in der Trockensubstanz von I zu II fallen, ein Umstand, der durch die Auslaugung bei der Quellung bedingt ist, dann aber fortwährend steigen, weil stickstofffreie Substanzen durch die Athmung in Gasform übergeführt werden, Stickstoffsubstanz dagegen nicht. — Auch die in den zwei nächsten Spalten enthaltenen Zahlen für wasserlöslichen und „Nichteiweissstickstoff“ werden von II an immer grösser; es beginnt hier die Keimung, die Eiweisssubstanz muss löslich werden, um von Zelle zu Zelle wandern und den neugebildeten Organen Stickstoffnahrung zuführen zu können. Dies geschieht durch eine Umwandlung in eine wasserlösliche Modifikation oder wenigstens eine eiweissartige lösliche Substanz und durch wahre Zersetzung des Moleküls zu nichteiweissartigen, hauptsächlich der Klasse der Amide angehörigen Verbindungen. Man wird annehmen können, dass bei der Keimung in jedem Augenblicke Eiweisslösung und Amidbildung aus gelöstem Eiweiss vor sich geht; wird nun mehr Eiweiss gelöst, als sich schon gelöstes in krystallinische Produkte umsetzt, so erhalten wir Anhäufung, im entgegengesetzten Falle Verminderung des gelösten Eiweisses. Die grosse praktische Wichtigkeit dieser Verhältnisse liegt nun darin, dass wir, wie schon oben erwähnt, unter normalen Verhältnissen berechtigt sind, wenigstens eine Proportionalität des Gehaltes an löslichem Eiweiss einerseits und Diastase andererseits anzunehmen. Die Zahlen für lösliches Eiweiss zeigen im allgemeinen ein stetes Zunehmen. Bei Saalgerste überwog der Lösungsprocess besonders im letzten Stadium bei weitem den Zersetzungsprocess, und wir können daher mit einigem Rechte den Schluss ziehen, dass die Diastasebildung im letzten Stadium noch äusserst kräftig vor sich ging, obschon das Malz in den Augen manchen Praktikers schon als „schwach überwachsen“ erscheinen würde. — Für die Praxis der Malzfabrikation darf hier natürlich nicht übersehen werden, dass die Zwecke bei Bereitung von Braumalz und Brennmalz durchaus verschiedene sind. Der Brauer, der stets überschüssige Diastase im Malz hat, wird daher unter Umständen bei derselben Gerste den Keimungsprocess, um einer weiteren Stärkezerstörung durch die Athmung vorzubeugen, früher unterbrechen als der Brenner, der in erster Linie auf möglichste Anhäufung der Diastase sehen muss. — Ganz anders stellen sich hingegen die Verhältnisse bei dem Versuch mit ungarischer Gerste,

bei welchem der Keimungsprocess viel weiter geführt wurde. Die Versuche zeigen die Abnahme des Gehaltes an löslichen Proteinstoffen, und wir würden, immer unter der Voraussetzung, dass diastatische Wirkung und Gehalt an löslichem Eiweiss parallel laufen. sogar schliessen können, dass in Stadium V, welches in der Praxis der Malzbereitung als das günstigste angesehen würde, der Zeitpunkt des Maximum der Diastasebildung schon vorüber wäre; doch ist der Unterschied zwischen den für Stadium IV und V ermittelten Zahlen so gering, dass er wohl als innerhalb der Fehlergrenze liegend betrachtet werden kann. Immerhin geben diese Zahlen einen erfreulichen zahlenmässigen Beleg für die dem Praktiker schon längst bekannten Thatsachen des Zurückgehens der Diastasemenge bei allzuweit fortgeschrittener Keimung. — Die Frage: Ist die Länge der Wurzelkeime und der Grad der Entwickelung des Graskeimes ein für die Zwecke der Praxis genügend sicheres Kriterium der Eiweisslösung? ist nach den vorliegenden Versuchen zu verneinen, denn es zeigte sich, dass in grosskörniger Saalgerste immer noch der Gehalt an gelöstem Eiweiss sich vermehrte, als die Wurzelkeime durchschnittlich schon die doppelte Länge des Kornes erreicht hatten, während die kleinkörnige ungarische Gerste schon in einem früheren Stadium der Entwickelung in ihrem Gehalt an löslichem Protein zurückging.

Nach F. Chodounsky[1]) hat das Weichwasser Einfluss auf die Farbe des Malzes. Dieselbe Gerste gab, im weichen Wasser geweicht, gelbe Grundfarbe, stark hervortretenden grauen Ton und fast ohne Glanz (matt). Im weichen Wasser aber mit Nachweiche auf der Tenne: lebhafte gelbe (dunklere) Farbe. Im künstlich hart gemachten Wasser (einfacher Gypszusatz) sowie (doppelter Gypszusatz), die noch tiefere (dunklere) Abstufung der Farbe erkenntlich und von gleicher Lebhaftigkeit. Im harten Brunnenwasser tief gelb mit einem Stich in's Bräunliche, lebhaft. Die Farbstoffe der Hülse werden durch weiche Wässer bedeutend mehr ausgelaugt, was auf das äussere Aussehen des Malzes einwirken muss (vgl. J. 1882. 836).

C. Lintner[2]) bemerkt, dass die sog. pneumatische Mälzerei, welche nur in wenigen Malzfabriken Eingang gefunden hat, sich hier bewährt (vgl. J. 1883. 878). Ueber die von C. Völkner erbaute Anlage bei J. Schilcher in Graz werden folgende Angaben gemacht. Die Gerste, 72 Stunden in Wasser von 10° mit zufällig starkem Kalkgehalt geweicht, alle 24 Stunden abgewässert, kommt in das Keimfass Nr. I, verbleibt daselbst in einer Temperatur von 14 bis 15°, liegt 12 Stunden 37 bis 40 Centim. hoch und wird alle 2 Stunden 5 Minuten lang ventilirt, indem die im Wasserthurm gewaschene, während des Winters und Sommers auf 15° gebrachte Luft, welche durch einen eigenen Apparat bis zum Sättigungspunkt befeuchtet wird, von oben nach unten durch das Keimgut gesaugt wird (Pressung 10 Millim. Vacuum) ent-

1) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1884 S. 277.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 239.

sprechend). In 12 Stunden wird das Keimgut auf Nr. II gewiddert, woselbst es 12 Stunden unter gleichen Umständen verbleibt, und wandert so fort durch 20 Keimabtheilungen, welche jede für sich gelüftet und mit mehr oder weniger feuchter Luft gespeist werden können, indem über jede Abtheilung ein Befeuchtungsapparat liegt. Schilcher lässt hierbei die Temperatur allmählich steigen, lüftet aber sofort, wenn die für jede Abtheilung fixirte Maximaltemperatur erreicht worden ist, bis auf 15⁰ zurück. Nach Verlauf von 10 Tagen kommt das Grünmalz auf die Darre. Der Blattkeim ist fast durchwegs über $^3/_4$ der Kornlänge, die Wurzeln kräftig und weissglänzend ohne Spur von Welken entwickelt; die Auflösung schon im 16. Haufen so weit vor, dass man das Malz zur Darre bringen könnte. Die Haufen von Nr. 1 bis 7 kommen gewöhnlich in 12 Stunden 5 bis 6 mal (ausser der 5 Minuten langen nach je 2 Stunden eingeleiteten Lüftung) auf die Maximaltemperatur von 19,4⁰ durch Lüftung wird dann in längstens 15 Minuten die Minimaltemperatur von 15⁰ erreicht; die Haufen von 7 bis 15 werden 3 mal, ja die letzten nur 2 mal gelüftet, wobei die Temperatur schon um mehrere Grade über die Maximaltemperatur steigen darf. Dabei sind die unteren Schichten etwas wärmer, die oberen aber feuchter, was zur Folge hat, dass sich der Fortschritt im Wachsthum sehr gut ausgleicht. Ein dumpfiger Geruch oder ein Schimmeln der gebrochenen Körner kommt auf dem Keimboden nicht vor. Der Geruch des keimenden Grünmalzes tritt mit seinen charakteristischen Eigenthümlichkeiten immer rein und lebhaft auf. Die Fenster sind aus violettem gegossenen Glase hergestellt. Das Fortwiddern von einer Abtheilung zur andern besorgen unter Aufsicht eines Vorarbeiters, dem die Ventilation obliegt, zwei Arbeiter mittels Heugabel und Schaufel; die Arbeit ist eine fabrikmässige, das Fabrikat stets gleich. Im Sommer ist die Arbeit erleichtert, weil es ohne Schwierigkeit geht, mit 10⁰ kaltem Brunnenwasser die Temperatur der Tenne auf 15⁰ zu erhalten, während im Winter der Auspressdampf das Wasser erwärmen muss. — Gleich nach der Fertigstellung der Anlage hat dieselbe nicht vollkommen entsprochen, da die bestehende Einrichtung nicht genügte, um die Luft so feucht zu machen, dass ein Bespritzen des Keimgutes ganz entbehrlich war. Erst durch die Einführung seines Wasserzerstäubers, welcher das Wasser nur nebelförmig der Luft, die durch das Keimgut gesaugt wird, beimengt, ist es Schilcher gelungen, das Bespritzen des Keimgutes vollständig umgehen zu können und derselbe hat mit dieser Einrichtung die Aufgabe der pneumatischen Mälzerei, als zum praktischen Grossbetrieb vollkommen geeignet, vollständig gelöst. Die Einführung wird erschwert durch die hohen Anlagekosten und die schwierigere Leitung des Betriebes.

Der Gerstenquellstock von P. Riebe in Reibersdorf, Sachsen (*D. R. P. Nr. 29 401) ist unten durch einen Siebboden geschlossen, durch welchen das mittels Rohre zugeführte Wasser eintritt. Die Gerste wird von oben eingeschüttet und durch ein auf seinem Umfange mit Rechen versehenes, mittels Kurbel in Umdrehung versetztes Rad mit dem

Wasser in innige Berührung gebracht, so dass sich aller Schmutz abscheidet. Die auf dem Wasser schwimmenden Verunreinigungen können von Zeit zu Zeit durch die oberen Ablauflöcher abgezogen werden [1]).

O. Bothner in Leipzig (*D. R. P. Nr. 29 293) beschreibt einen Nebelapparat für Malztennen, — H. W. Müller in Militsch (*D. R. P. Nr. 26 823) einen Keimapparat.

Neuerungen an Malzdarren werden vorgeschlagen von G. Behrend in Hamburg (*D. R. P. Nr. 24 925), — J. Beumier in Jemappes (*D. R. P. Nr. 25 432), — L. Hatschek in Linz (*D. R. P. Nr. 25 412), — F. Pelzer in Dortmund (*D. R. P. Nr. 25 030 u. 29 652), — Winter in Prossnitz (*D. R. P. Nr. 26 203).

G. Holzner [2]) gibt Beiträge zur Geschichte der Darrconstructionen (vgl. J. 1882. 846 u. 851; 1883. 883).

Nach M. Delbrück [3]) entspringen alle Schwierigkeiten beim Darren aus dem Zusammensperren beider Horden in einen Apparat. Die obere Horde gebraucht trockene Luft, und sie wird vielfach mit feuchter Luft aus der unteren Horde gespeist. Man mache beide Horden vollständig unabhängig von einander, was Zug, was Temperatur, was Feuchtigkeitsgehalt der Luft angeht. Dies ist auszuführen ohne Verschwendung von Feuermaterial dadurch, dass man die Heizung der oberen Horde durch die Heissluft der unteren Horde zu einer indirekten macht. Die Luft der unteren Horde muss durch ein System von Heizröhren geführt werden, um ohne die obere Horde zu treffen selbständig in den Kamin abgeführt zu werden. In den Heizröhren gibt die Heissluft der unteren Horde ihre Wärme ab an frische um die Heizrohre spülende Luft, welche nun selbständig durch die zweite Horde geführt wird. Dieses System kann nun beliebig vervielfältigt werden, aber immer muss in jede Darrabtheilung frische Luft geführt werden, deren Zug selbständig geregelt wird.

J. Ulrich theilt Erfahrungsresultate mit seiner Malzdarre mit (J. 1881. 774). Bei Verwendung eines Feuers ergaben sich z. B. am 17. Februar 1883 folgende Temperaturen in ^{0}R.: (siehe Tabelle I S. 971).

Die erhaltenen Malze hatten folgende Zusammensetzung in Proc. (siehe Tabelle II S. 971).

C. Krüzner [4]) beschreibt eine Malzfabrik in Chicago.

Die Winter'sche Vordarre (J. 1883. 882) bewährt sich nach O. Göger [5]). — N. Galland [6]) empfiehlt seine pneumatische Mälzerei.

C. F. L. Frohberg in Rosswein (*D. R. P. Nr. 27 818) beschreibt eine Grünmalzsortirmaschine.

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 S. *25.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 251.
3) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 266, 277 und 290.
4) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1884 S. *671.
5) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1884 S. 294, *312 und 930.
6) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1884 S. 443.



Tabelle I.

Stunde	Trockenhorde					Darrhorde		
	1 Meter unter d. Horde °	auf der Horde °	im Malze °	der Luft im Darrraume °	Feuchtigkeit Proc.	auf der Horde °	im Malze °	der Luft im Darrraume °
8 Uhr Morg.	25	24	21	12	70,5	42	41	35,2
9 " "	27	24	18	15	70,5	47	44	35,4
10 " "	27	23	18	15	70,8	47	46	40
11 " "	28	25	19	15	70,3	50	49	40,2
12 " "	28	25	20	15,4	75	47	47	41
1 " Mitt.	29	26	24	16	65	49	48	42
2 " "	30	28	27	18	50	50	51	43
3 " "	31	28	28	19	50	52	52	44
4 " "	32	27	28	20	45	53	52	45
5 " "	32	30	30	21	35	61	61	48
6 " "	34	30	30	22	35	66	63	50
7 " "	34	30	32	23	30	74	72	54
8 " "	34	30	33	24	25	80	75	56
9 " "	34	29	31	24	20	80	75	56

Tabelle II.

	aus Saalgerste				Ungarmalz		aus Landgerste	
	von der Trockenhorde	von der Darrhorde	von der Trockenhorde	von der Darrhorde	von der Trockenhorde	von der Darrhorde	Darrmalz	Darrmalz
Wassergehalt des lufttrockenen Malzes	6,54	1,76	7,98	2,14	5,92	2,35	2,15	2,75
Extract aus lufttrockenem Malze	74,0	76,9	71,8	76,5	75,5	77,3	75,3	74,6
Aus der Malztrockensubstanz:								
Extract	79,1	78,3	78,0	78,2	80,2	79,3	77,0	76,7
Mit Maltose	57,8	49,4	54,4	50,6	52,8	49,6	49,3	50,8
Im Extract: Maltose . . .	73,1	64,3	69,7	64,7	65,8	62,6	64,1	66,2
Maltose : Nichtmaltose = 1:	0,37	0,55	0,43	0,54	0,52	0,59	0,56	0,51
Beobachtungen beim Maischprocess:								
Auflösungszeit in Minuten .	40	45	15	40	25	45	55	30

A. Ott[1]) untersuchte die Art der **Wasserbestimmung im Malz**. Aus den Versuchen folgt, dass die im Malze enthaltene Stärke beim Trocknen einen Theil des Wassers, wenigstens 1 Proc. vom Gewichte des Malzes, hartnäckig zurückhält und denselben weder im Va-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 253.

cuum, noch auch im Luftbade bei 100 bis 105° abgibt. Dieser Rest des Wassers lässt sich nur beim Erhitzen des Malzes im trockenen Gasstrome (Luft-, Wasserstoffstrome) entfernen. Die Thatsache, dass die bei 100° im Luftbade getrocknete Malzstärke beim Erhitzen im trockenen Luftstrome schon unter 100°, sogar schon bei 85 bis 90° noch etwa 1,5 Proc. Wasser verliert, spricht sehr zu Ungunsten der von W. Nägeli für die Stärke aufgestellten Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ und dafür zu Gunsten der alten von Mulder bez. Liebig angegebenen Formel $C_6H_{10}O_5$ (vgl. S. 742). Beim Trocknen von Malz entweicht mit dem Wasser nur eine sehr geringe Menge anderweitiger Stoffe (Kohlendioxyd, Stickstoffverbindungen u. dgl.). Dieselbe beträgt bei der üblichen Temperatur von 100 bis 110° wahrscheinlich niemals über 0,5 Proc., und in der Regel wohl nicht mehr als 0,1 bis 0,3 Proc., bei altem Malze etwas mehr als bei neuem. Durch Einhaltung einer sehr niedrigen Temperatur (z. B. 50 bis 60°) und Trocknen im Luftstrome lässt sich allerdings die Menge dieser anderweitigen entweichenden Stoffe noch beträchtlich vermindern und fast auf Null reduciren, allein die Entfernung des Wassers geht dabei nur sehr langsam und nicht vollständig vor sich. Der Luftstrom übt auf das Malz keine merkliche oxydirende Wirkung aus; beim Trocknen im Wasserstoffstrom wurden fast genau dieselben Resultate erhalten. — Auf Grund der Versuche erscheint zum Trocknen von Malz folgendes Verfahren für richtig und zugleich zweckmässig: Das in ganzen Körnern abgewogene Malz wird fein geschroten, ohne Verlust in eine Trockenröhre gebracht und diese unter Durchleiten eines raschen durch conc. Schwefelsäure getrockneten Luftstromes zunächst einige Zeit auf etwa 80 bis 90° erhitzt (um Kleisterbildung zu verhüten); alsdann wird die Temperatur auf etwa 100 bis 102° gesteigert. Die erste Wägung erfolgt nach 3 bis 6 Stunden, die zweite nach weiteren 2 Stunden u. s. f. bis fast völlige Gewichtsconstanz erreicht ist.

A. Riebe[1]) empfiehlt das Malz vor der Verwendung zu waschen.

M. Schwarz[2]) und M. Hayduck[3]) machen weitere Angaben über die Verwendung der Malzkeime als hefenstärkendes Mittel (vgl. S. 929).

Nach M. Baswitz[4]) wurden in einer Melassebrennerei je 5 Kilogrm. Malzkeime zu einer aus 250 Kilogrm. Darrmalz und 50 Kilogrm. Roggen bereiteten Hefenmaische hinzugesetzt und zwar in der Weise, dass die Keime zu gleicher Zeit mit den übrigen Materialien eingebrüht wurden. Eine Einwirkung dieses geringen Zusatzes auf die Gährung konnte in keiner Weise wahrgenommen werden, sie verbesserte sich nicht, noch wurde sie schlechter. Dagegen zeigten die Malzkeime die sehr unangenehme Eigenschaft, ein sehr grosses Volumen in der Maische anzunehmen und die in Melassebrennereien ohnehin schon sehr concentrirte

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 277 und 472.
2) Amerikan. Bierbrauer 1884 S. 349.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 124.
4) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 145.

Hefenmaische so zu verdicken, dass von Zumaischung grösserer Mengen ganz abgesehen werden musste und auch die Anwendung der kleinen Menge bald wieder unterblieb. Auch in der Presshefenfabrikation wurde Zumaischung von Malzkeimen versucht. Hier zeigten sie den (bei der Kunsthefebereitung unerheblichen) Missstand, der Maische wie der daraus gewonnenen Hefe eine graue Färbung zu ertheilen, was ihre weitere Anwendung verbot. Dagegen wird ein eigens bereiteter Malzkeimextract letztere Schwierigkeit beseitigen. So schwierig es ist, grössere Mengen Malzkeime als solche ihrer voluminösen Beschaffenheit wegen zu maischen, gleichviel ob dies zur Maisch- oder Malzkeimextractbereitung erfolge, so leicht dürfte sich dieses mit gemahlenen Malzkeimen gestalten. In einer Anzahl Malzkeimsorten wurde zunächst das Wasser durch Trocknen bei 105°, ferner die Träber durch 1stündige Digestion von etwa 3 Grm. bei 62,5°, Auswaschen mit gleichwarmem Wasser auf gewogenem Filter, Trocknen und Wägen ermittelt. Die Summe der Wasser- und Träberprocente von 100 abgezogen ergibt den Extractgehalt in Procenten. Diese von Schultze angegebene Methode gibt sehr gut übereinstimmende Resultate, erfordert indess 3 bis 4 Tage, da das Auswaschen der Träber eine sehr langwierige Arbeit ist. Die hiernach erhaltenen Zahlen betrachtet Baswitz als Norm und hat sie in nachstehender Tabelle als „Gewichtsanalytische“ bezeichnet.

	I			II			III		
	Gewichts-analytisch	Metz-Balling	Stolba-Balling	Gewichts-analytisch	Metz-Balling	Stolba-Balling	Gewichts-analytisch	Metz-Balling	Stolba-Balling
Wasser	13,49	13,49	13,49	12,20	12,20	12,20	11,20	11,20	11,20
Träber	47,70	46,56	46,36	53,38	51,89	51,58	49,48	48,59	48,24
Extract	38,81	39,95	40,15	34,42	35,91	36,22	39,32	40,21	40,56
Extractzucker .	—	—	16,80	—	—	14,46	—	—	17,04
Extractnichtzucker .	—	—	23,35	—	—	21,76	—	—	23,52

Die saccharometrischen Tabellen sind für Malzkeimlösungen offenbar nicht zutreffend. Trotzdem wird die Extractermittelung nach Stolba zur raschen Orientirung nicht umgangen werden können, da sie in $1^1/_2$ bis 2 Stunden ausführbar ist, während genaue Bestimmungen viele Tage erfordern. Die unter „Extractzucker“ erscheinenden, nach Inversion Kupferlösung reducirenden Stoffe scheinen zum grössten Theil aus Dextrin zu bestehen. Im besten Falle liessen sich hiernach etwa 800 Literproc. Alkohol aus 100 Kilogrm. Malzkeimen erwarten. Der „Extractnichtzucker“ wird zum grössten Theil aus stickstoffhaltigen Stoffen gebildet, und es ist zu vermuthen, dass die Höhe der in dieser Zeile erscheinenden Zahl ein Kriterium für den Gehalt an übrigem Stickstoff in der Substanz bietet.

C. Lintner jun.[1]) empfiehlt die direkte Bestimmung der diastatischen Kraft des Malzes (J. 1883. 887). Märcker[2]) führt nun den Begriff einer diastatischen Einheit ein und will darunter diejenige Diastasemenge verstanden wissen, welche im Stande ist 1 Grm. Zuckerzuwachs (Maltose) in der Versuchsflüssigkeit zu erzeugen. Man würde also hiernach die diastatische Leistungsfähigkeit eines Malzes in diastatischen Einheiten ausdrücken und zu ermitteln haben, wieviel diastatische Einheiten ein gutes Malz enthalten soll. Nach Lintner ist es nicht nothwendig, zur Benutzung der erhaltenen Resultate den neuen Begriff der diastatischen Einheit einzuführen, zu welchem man ausserdem erst auf dem Umwege einer gerade nicht bequemen Rechnung gelangt. Er hält es vielmehr für zweckmässig, die bei Bestimmung[3]) der diastatischen Kraft erhaltenen Zahlen (Zuckermengen) direkt als Maassstab für die Diastasewirkung zu gebrauchen und dieselben der besseren Vergleichbarkeit halber auf 100 Th. Malztrockensubstanz umzurechnen, wie das nachstehendes Beispiel erläutern soll: 5 Kubikcentim. des Malzextracts (1 : 40) = 0,122 Grm. Malztrockensubstanz, bewirken bei Bestimmung der diastatischen Kraft einen Zuwachs von 0,609 Grm. Maltose[4]) in der Versuchsflüssigkeit. 0,122 Grm. Malz erzeugten 0,609 Grm. Maltose in 20 Minuten, 100 Th. Malz also: $(0,609 \times 100) : 0,122 = 499$. So entfallen auf die übrigen beschriebenen Malzproben folgende Werthe: 100 Grm. Malztrockensubstanz verschiedener Sorten Malz erzeugten 545, 629, 657, 664, 667, 743, 746, 800, 892, 986, 1080, 1164, 1320 Theile Zucker (Maltose) in 20 Minuten. Nach dieser Reihe könnte man nun Malzsorten, wovon 100 Th. bis zu 500 Th. Zucker (Maltose) erzeugten, als schlecht, solche von 500 bis 700 als mittelmässig, 700 bis 1000 als gut und über 1000 als sehr gut bezeichnen. — Selbstverständlich lässt sich eine brauchbare derartige Scale nur erreichen, wenn der im Laboratorium ausgeführten Analyse das in der Praxis mit dem Malze erzielte Resultat gegenüber gestellt wird. Es müsste also z. B. ein Brenner, der sein Malz auf diastatische Kraft prüfen lässt, genau an-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 37.

2) Handbuch der Spiritusfabrikation, 3. Aufl. S. 160.

3) Die Bestimmung der diastatischen Kraft wird durch eine Abänderung der Reischauer'schen Zuckerbestimmungsmethode wesentlich vereinfacht. Ferner ist hervorzuheben, dass man mit äusserster Genauigkeit darauf zu achten hat, dass die Wirkungsdauer der Diastaselösung auf die Versuchsflüssigkeit 20 Minuten nicht überschreitet. Es ist daher zweckmässig, wenn man mehrere Versuche zugleich machen will, dieselben nicht unmittelbar nacheinander, sondern in einem Zwischenraum von mindestens 3 Minuten anzustellen. Man kann dann nach Verlauf von je 20 Minuten eine Flasche nach der andern herausnehmen und aufkochen, wozu man dann nur 1 Flamme nöthig hat.

4) Man könnte auch ohne weiteres die erhaltenen Kupfermengen in Rechnung und Vergleich ziehen; indessen erhält man doch ein besseres und namentlich dem Praktiker mehr ansprechendes Bild, wenn man auf Maltose umrechnet. Man kann das um so eher thun, als das constante Reductionsverhältniss der Maltose (113 Cu = 100 Maltose) jederzeit eine bequeme Umrechnung von Maltose auf Kupfer zulässt. Völlig zwecklos wäre es aber, die Maltose auf Stärke umzurechnen.

geben, wie viel von dem Malze er zur Verzuckerung einer bestimmten Menge Stärke verwendet, wie er den Maischprocess führt, und welche Erfahrungen er mit dem Malze gemacht. Sind einmal eine Reihe derartiger Malzanalysen ausgeführt und mit den Resultaten der Praxis zusammengestellt, so wird man bald darüber im Klaren sein, welche Ansprüche man an ein gutes Brennereimalz zu stellen hat, und es wird dann auch im Punkte des Malzverbrauchs der Maischprocess eine möglichst rationelle Behandlung erfahren.

Hopfen. Der Betrieb der von J. Heijak in Michelob, Oesterreich (*D. R. P. Nr. 25 041) angegebenen Hopfendarre ist ein ununterbrochener, indem die mit frischem Hopfen gefüllten Drahthorden stetig am oberen Ende des Trockenraumes eingebracht werden, in demselben auf einer schraubengangförmigen Bahn nach und nach herabrücken und schliesslich nahe dem unteren Ende des Trockenraumes mit dem getrockneten Hopfen beständig herausgenommen werden können [1]).

E. Davies in London (*D. R. P. Nr. 26 495) beschreibt eine Maschine zum Trocknen und Auflockern des Hopfens.

Nach A. Schuster [2]) in Mannheim (*D. R. P. Nr. 26 627) lagern zur Beseitigung der überschüssigen Schwefligsäure in Hopfendarren im unteren Theile des Kamins der Darre auf Rosten Eisenblechabfälle, über welche verdünnte Kalkmilch zur Absorption der Schwefligsäure herabrieselt. Die Kalkmilch wird ununterbrochen hergestellt, indem durch ein neben dem Kamin liegendes Gefäss, auf dessen Boden der Kalk mit einem Schwimmer-Siebe bedeckt liegt, fortwährend Wasser geleitet wird. Die Kalkmilch vertheilt sich über die Blechabfälle durch ein ringförmiges mit kleinen Oeffnungen versehenes Rohr.

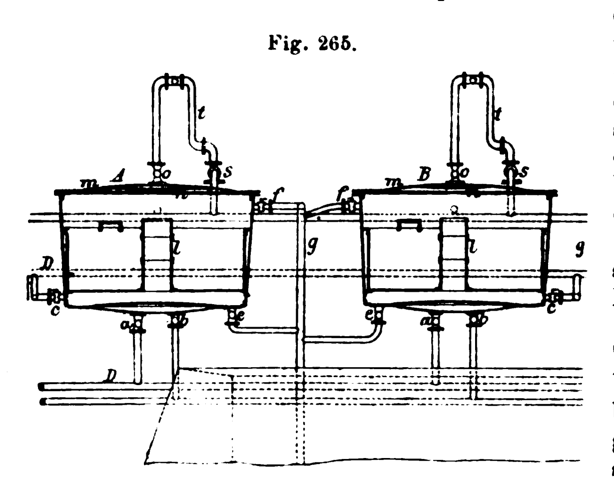
Hünerkopf u. Sohn und F. Rutschmann in Nürnberg (*D. R. P. Nr. 29 586) wollen den Hopfen nicht, wie es bis jetzt geschieht, in ganzen Dolden in die heisse Würze bringen, sondern vorher in einem Trockenapparate bei einer Temperatur von nicht über 38^0 so lange trocknen, bis derselbe von selbst aus einander fällt und, bevor der Hopfen den Apparat verlässt, durch eine Rechenwalze vollständig zerkleinern [3]).

Nach A. Steinecker in Freising (*D. R. P. Nr. 27 695) ist der Hopfenkochkessel wie Fig. 265 (S. 976) zeigt, mit einem Doppelboden versehen. Wände, Boden, Deckel und Zwischendeckel des Hopfenkorbes sind von gelochtem Blech oder Drahtgewebe hergestellt, wie bei den Kesseln *A* und *B*, oder es ist statt dessen nur ein Sieb eingelegt. In der Mitte der Kessel sitzt ein mit Aufsatzstücken versehenes Rohr *l*, welches das siedende Wasser überspritzen lässt und wodurch der Hopfen somit während des Kochens stets überbrüht wird. Ist das Gefäss mit frischem Hopfen gefüllt, so wird zum Dämpfen der Hahn *c* geöffnet, damit Dampf

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *455.
2) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1884 S. *634.
3) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *167.

vom Rohre D einströmt; der Hahn f ist ebenfalls offen und lässt durch Rohr g den Dampf mit flüchtigem Hopfenöl unter dem Würzespiegel austreten. Nach dem Dämpfen wird durch den Hahn o und die Brause n heisses Wasser eingespritzt, welches mit gelöstem Hopfenöle und mit dem Condensationswasser vom Dämpfen durch Hahn e und Rohr g in die Würze gelangt, während zu gleicher Zeit die Hähne c und a geschlossen sind. Wenn der gedämpfte und überbrühte Hopfen bei dem nächsten Sude gekocht werden soll, so wird der Dampfhahn a geöffnet, nachdem Tags vorher bereits Wasser auf den gebrühten Hopfen aufgespritzt wurde und stehen blieb. Dieses Wasser kommt nach kurzer Zeit zum Kochen; während der Deckel m noch geschlossen ist, bleibt der Hahn f offen, damit die beim Kochen entstehenden Wasserdämpfe durch das Rohr g in die Würze gelangen können. Nach jedesmaligem Kochen wird der Dampfhahn a geschlossen, f bleibt geöffnet, e wird geöffnet und der Auszug mit Wasser in die Würzpfanne abgelassen. Ist das Kochen mit Wasser 2 bis 4 mal geschehen, so wird der Deckel gelüftet und der Hopfen vom Hopfenkochkessel in die Würze gebracht. Der Dreiweghahn s verbindet eine Kalt- und eine Warmwasserleitung mit dem Gelenkrohre t. Das Condensationswasser von der Dampfheizung fliesst durch Hahn b ab. — In grösseren Brauereien sind 2 oder 3 solcher Apparate aufgestellt. Von dem vorhergehenden Sude ist in dem Korbe des Bottiches A abgebrühter oder gedämpfter und zwar unter Wasser aufbewahrter Hopfen. In Bottich B ist bereits 2 mal abgekochter Hopfen von dem vorhergehenden Sude ebenfalls unter Wasser aufbewahrt, in Bottich C dagegen 4 mal gekochter Hopfen von den vorhergehenden Suden gleichfalls unter Wasser. Bei Beginn des Abläuterns wird, sobald die Würze in der Pfanne erhitzt werden kann, vom Bottiche C der Hopfenkorb herausgehoben und dessen Inhalt in die Pfanne entleert. Der Korb wird hierauf mit frischem Hopfen gefüllt und zum Abbrühen oder Dämpfen vorgerichtet. Gegen Ende des Würzsudes wird der durch das Brühen oder Dämpfen entstandene Auszug wieder in die Pfanne unter dem Würzespiegel abgelassen. Der Inhalt von Bottich A und B wird bei Beginn des Würzesudes erhitzt und gekocht, der Auszug

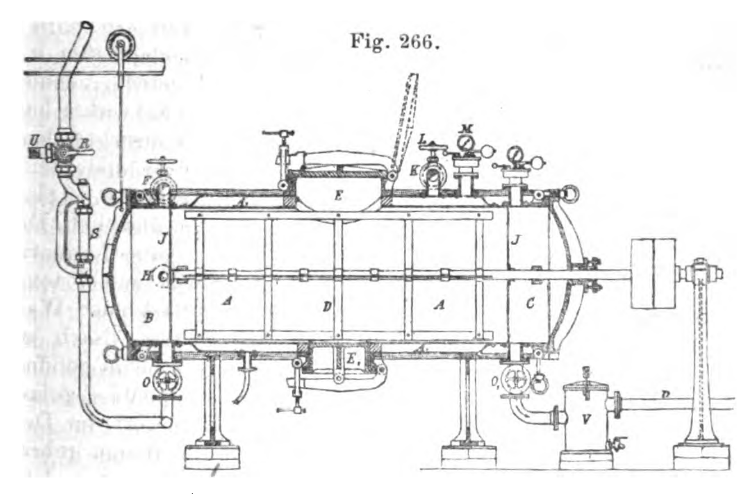
Fig. 265.



nach $^1/_2$ bis 1 Stunde in die Würzepfanne abgelassen, der Bottich mit heissem Wasser gefüllt, nochmals gekocht und der Auszug nach $^1/_2$ bis 1 Stunde gleichfalls in die Würzepfanne abgelassen. Der in Korb *A*, *B* und *C* zurückbleibende Hopfen wird mit Wasser überdeckt und zum nächsten Sude aufgehoben.

Zu einem Sude, welcher nach dem gewöhnlichen Brauverfahren 70 Kilogrm. Hopfen erfordert, will A. Kempe in Moskau (*D. R. P. Nr. 28 080) nur 55 Kilogrm. mit gleichem Erfolge nöthig haben. Nach seinen Angaben wirft man nur 33 Kilogrm. Hopfen bei Beginn des Siedens in die Würze, kocht 3 bis $3^1/_2$ Stunden lang und bringt die gekochte Würze in gewöhnlicher Weise auf die Kühlschiffe. 22 Kilogrm. Hopfen bringt man in den inneren mit einem Rührwerke *D* (Fig. 266) versehenen eisernen oder kupfernen verzinnten Kessel *A* durch das Mannloch *E* und

Fig. 266.



füllt nun durch das Rohr *F* entweder mit Würze oder Wasser, wobei die Flüssigkeit auch in den Raum *B* und *C* durch die Siebe *J* dringt. Nachdem man alle Ventile geschlossen, lässt man durch den Hahn *K* Dampf in den Mantel A_1 eintreten und bringt hierdurch den Hopfen in *A* mit der Flüssigkeit auf Siedetemperatur oder auch höher, wobei sich Ueberdruck bildet, welchen das Manometer *M* anzeigt. — Will man nun die Erschöpfung des Hopfens beschleunigen, so öffnet man das Ventil O_1, so dass die Flüssigkeit durch das Absetzgefäss *V* und durch das Rohr *v* in ein über dem Sudkessel gelegenes Kühlgefäss tritt, um durch die in demselben befindliche Kühlschlange zu fliessen, dann durch das Beobachtungsglas *S*, Ventil *O* in den Raum *B* und durch das Sieb *J* wiederum in den Raum *A*. — Sollte nicht genügend kaltes Wasser zum Kühlen vorhanden sein, so dass man diesen Kreislauf nicht erzielen kann, so geschieht solches durch eine Pumpe; das über dem Kessel gelegene Kühlgefäss kommt dann erst nach beendetem Auszuge zum Kühlen des-

selben zur Verwendung. Nach Verlauf von etwa $2^1/_2$ Stunden schliesst man das Dampfventil K, öffnet den Dreiweghahn R nach U, so dass die abgekühlte braune Flüssigkeit durch einen Schlauch bei U abfliesst. Nachdem man die noch etwa im Hopfen und Raume A, B und C zurückgebliebene Flüssigkeit durch Oeffnen des Ventiles bei H mit Dampf ausgedrückt und aus den Rohren verdrängt hat, lässt man durch das Ventil L kaltes Wasser nach A, wodurch dieser Raum so weit abgekühlt wird, dass man durch Oeffnen des Mannloches E und E_1 den ausgenutzten Hopfen entfernen kann. Der kalte Auszug von 22 Kilogrm. Hopfen wird nun der unterdessen auf den Kühlschiffen abgekühlten, mit 33 Kilogrm. Hopfen abgekochten Würze entweder auf den Kühlschiffen oder in den Gährbottichen zugesetzt und in gewöhnlicher Weise vergohren. Man soll so nach regelmässig und ruhig verlaufender Gährung ein sich schnell klärendes Bier erhalten, welches sich von dem nach alter Methode mit 70 Kilogrm. Hopfen gekochten Biere in gar nichts unterscheidet.

Nach W. G. Forster in Streatham Common, England (*D. R. P. Nr. 24 921) soll der Hopfen zunächst mit Dampf destillirt werden, zur Gewinnung des ätherischen Oeles; dann wird er mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, der nach dem Abdestilliren desselben zurückbleibende Auszug mit Natronlauge neutralisirt und im Vacuum verdunstet. Um aus diesem das Lupulin und die Harze enthaltenen Rückstände das Lupulin zu gewinnen, wird derselbe mit Alkohol ausgezogen, dieser abfiltrirt, der dabei bleibende Rückstand in Aether gelöst und aus der Lösung mit Kali- oder Natronlauge das Lupulin in Form des entsprechenden Alkalisalzes ausgeschüttelt und zum Extract concentrirt. Nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wird der Hopfen mittels Dampf von demselben vollständig wieder befreit und mit kochendem Wasser das Tannin, der klärende Bestandtheil, ausgezogen, um ebenfalls im Vacuum zum Syrup eingedampft zu werden. Beim Brauen mit diesen Präparaten wird das Tannin und der das Lupulin und die Harze enthaltende Extract der Bierwürze sogleich vor dem Kochen hinzugesetzt, wobei nur eine geringe Menge ungelöst bleibt und das Tannin daher Gelegenheit findet, mit den Stickstoff haltigen Substanzen der Würze vollkommener als bei Verwendung von Hopfen in Wechselwirkung zu treten; das Hopfenöl dagegen wird, weil es beim Kochen sich theilweise verflüchtigen würde, erst vor der Gährung hinzugefügt.

Nach J. A. Gfall in Innsbruck (D. R. P. Nr. 29 335) wird der Hopfen mit concentrirtem Malzauszug gemengt, um ihn zu conserviren (vgl. J. 1883. 896).

Braungart[1]) macht Bemerkungen über den Mehlgehalt der Hopfensorten.

Zur Gewinnung der Hopfenbittersäure wird nach H. Bungener[2]) Hopfen mit bei 40 bis 70° siedendem Petroleumäther übergossen. Das Gemenge wird von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Nach 24 Stunden

1) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 413.
2) [illegible]hrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 93.

wird die dunkelbraune Lösung mittels eines Z u l k o w s k y ' schen Filters, welches man in die Masse eintaucht, und mit Hilfe einer Saugpumpe abgetrennt; dann giesst man frischen Aether auf das Lupulin und lässt es wieder 24 Stunden stehen. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Processes ist ziemlich alles ausgezogen, was vom Petroleumäther gelöst werden kann. Die Auszüge werden vereinigt, und der Petroleumäther wird im Vacuum bei gelinder Wärme abdestillirt, bis im Kolben ein dunkelbrauner Syrup bleibt, welcher beim Erkalten zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Dieser wird zerrieben und auf ein Filter geworfen, welches aus einem grossen Trichter besteht, in welchem ein kleinerer mit Leinwand überzogener eingelegt ist. Mit Hilfe einer Saugpumpe kann man den grössten Theil der dicken dunklen Mutterlauge abfiltriren. Es bleibt auf dem Filter ein noch sehr gefärbter krystallinischer Kuchen, den man mit einer kleinen Menge Petroleumäther zusammenreibt und wieder auf das Filter wirft. Nach 3- bis 4maliger Wiederholung bekommt man eine fast farblose Masse, welche aus Hopfenbittersäure besteht, welche durch kleine Mengen einer fettartigen Substanz und eines anderen Stoffes verunreinigt ist. Will man dieses Rohprodukt nicht gleich in Arbeit nehmen, so ist es nothwendig, es auf dem Wasserbad zu schmelzen und in eine wohl verschliessbare Flasche zu giessen, in welcher es bald krystallinisch erstarrt. Bleibt nämlich das krystallinische Pulver der Luft ausgesetzt, so wird es bald klebrig und verharzt theilweise. 6 Kilogrm. Lupulin, welches viel Sand enthielt, haben über 400 Grm. rohe Hopfenbittersäure geliefert. Die ersten Krystallisationsversuche aus Petroleumäther gaben schlechte Resultate; es ist schwer, die Säure auf diese Art ohne grosse Verluste rein darzustellen, da eine kleine Menge des oben erwähnten Stoffes hartnäckig an ihr anhängt, und sie äusserst leicht in eine nicht krystallisirbare Abart übergeht. Man kommt besser zum Ziel, wenn man das Rohprodukt zuerst einmal aus Alkohol krystallisirt; zu dem Zweck löst man dasselbe in sehr wenig lauwarmem Alkohol; dann wird die Lösung rasch gekühlt; es scheiden sich Flocken der fettartigen Substanz ab, welche man durch Filtration, mit Hilfe einer Saugpumpe, entfernt. Nun werden in die filtrirte Lösung ein paar Kryställchen der Säure geworfen; nach kurzer Zeit fängt die Krystallisation an. Wenn sie beendigt zu sein scheint, werden die Krystalle, nach Absaugen der Mutterlauge auf einem Platinkonus, mit einigen Tropfen kalten Alkohols gewaschen. (Die alkoholische Mutterlauge, welche noch den Haupttheil der Bittersäure enthält, muss rasch abgedampft und der Rückstand in eine Flasche gegossen werden.) Die aus Alkohol krystallisirte Säure wird nunmehr mehrere Male aus Petroleumäther umkrystallisirt. Um den Bitterstoff rasch zu lösen, schmilzt man ihn vorsichtig in einem Kolben, und giesst allmählich etwa das doppelte Volum Aether zu; beim Erkalten bekommt man schöne prismatische Krystalle, welche bis zu 1 Centim. lang werden und nach 4 bis 5 Krystallisationen ganz rein sind. Die Mutterlaugen müssen auch bald eingedampft werden, wenn man noch Krystalle daraus gewinnen will;

nach einiger Zeit geben sie nur noch einen harzigen Rückstand. — Die Hopfenbittersäure schmilzt bei 92 bis 93°. Sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig äusserst leicht löslich; viel weniger in kaltem Petroleumäther und gar nicht im Wasser. Die Analyse führte zur Formel $C_{25}H_{35}O_4$. An der Luft nimmt die reine Hopfenbittersäure leicht den, dem alten Hopfen eigenthümlichen Geruch an.

Brauerei. E. Kokosinski in Paris (*D. R. P. Nr. 26 826) beschreibt einen Anfeucht- und Mahlapparat für geschrotenes Malz.

A. Ehrhard[1]) bestätigt, dass beim Maischen destillirtes Wasser mehr löst, als hartes Brunnenwasser.

C. Lintner[2]) zieht das bayerische Decoctionsverfahren mit 2 Dickmaischen und einer Lautermaische jedem anderen Verfahren vor, weil er sich durch verschiedene Versuche und jahrelange Beobachtungen überzeugt hat, dass damit am sichersten gleichartige Biere erhalten werden. Wer die Untersuchungsresultate von richtig bereiteten Dickmaischwürzen verfolgt, dem wird es stets auffallen, wie dieselben selbst aus verschiedenen Malzen dargestellt, in ihrer Zusammensetzung einander ähnlich sind. Man muss wirklich staunen, wie die alten Brauer zu diesem bewährten und doch so eigenthümlichen Verfahren gelangt sind. Durch das Dickmaischsieden wird die Zuckerbildung wesentlich im Zaume gehalten und die Extractausbeute befördert. Die Einbusse an Diastase wird aber, abgesehen von anderen Vortheilen, weitaus aufgehoben durch die Vorbereitung, welche der gesottene Maischantheil für die Wirkung des Restes an Diastase erfährt. Durch die langsamere oder raschere Steigerung beim Erwärmen des Dickmaisches hat man es in der Praxis natürlich innerhalb gewisser Grenzen in der Hand, im Verhältnisse zwischen Zucker, Extract u. s. w. eine den speciellen Anforderungen genügende Würze zu erlangen, worin ausserdem neben der Beschaffenheit des Darrmalzes der Einzelncharakter der Biere aus verschiedenen Brauereien, in welchen auf Dickmaische gearbeitet wird, zum grossen Theil liegt. Welchen Einfluss das Kochen einer mehr oder weniger dicken Maische auf den Charakter des Bieres ausübt, hat man in Weihenstephan i. J. 1876, nachdem die Staatsbrauerei eine neue Sudeinrichtung erhielt, hinlänglich erfahren. Die erhaltenen Biere zeigten durchaus nicht mehr die Vollmundigkeit der vorherigen Biere, bis die Ursache aufgefunden war, die darin bestand, dass die Dickmaischen nicht so dick wie aus dem früheren Maischbottich in die Maischpfanne gelangten. Hierzu sei erwähnt, dass nach Löw und Michel die Vollmundigkeit der Biere bedingt wird durch den Gehalt an einer Dextrinart, welche in der Würze bei niederer Temperatur von 52,5° erzeugt wird (α- und β-Achroodextrin).

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 247.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. *243; Wochenschrift für Brauerei 1884 S. 371.

Ueber den Maischprocess im Grossbetriebe hat B. Schneider Versuche ausgeführt.

Um zu zeigen, dass die Ausbeute von ein und demselben Malze bei gleichem Maischverfahren abhängig ist von der Zerkleinerung und von der Menge des Anschwänzwassers untersucht M. Schwarz[1]) die Treber, welche von dem Malze im Grossbetriebe gewonnen wurden, dann jene im Laboratorium gewonnenen und zwar a) von dem Malze, das in der Brauerei geschroten wurde und bei welchem Versuche die Treber bis zu dem Punkte ausgewaschen waren, wo ein Tropfen des Filtrates, auf Platinblech erhitzt, nicht mehr verkohlte; b) von demselben Malze unter gleichen Bedingungen, jedoch so, dass die Treber bis zu einer gewissen Grenze angeschwänzt wurden, und endlich bei c) war das Malz feingeschroten und die Treber ausgewaschen wie bei a. Da er nur Gelegenheit hatte, Treber aus einer Brauerei zu erhalten, wo zwei verschiedene Malzsorten auf einmal, in gleichen Mengen gemengt, verwendet wurden, so untersuchte er bei a bis c die Treber von jeder der beiden Malzsorten, die in der Tabelle I und II bezeichnet sind:

Bezeichnung der Trebe	Nach der Infusionsmethode wurden aus dem Malz erhalten			Die trockenen Treber enthalten in Proc.				
	Extract	Treber (lufttrocken)	Feuchtigkeit	Proteïne N × 6,25	Fett	Asche	Cellulose	Stickstofffreie Körper
I*a*.	61,44	35,4	4,42	24,54	6,71	5,46	18,28	45,01
I*b*.	61,44	36,3	4,42	24,32	8,05	4,76	18,11	44,76
I*c*.	67,75	30,6	4,42	25,57	7,08	5,72	23,91	37,72
II*a*.	61,96	37,8	5,27	21,83	6,98	5,00	23,30	42,89
II*b*.	62,48	36,3	5,27	22,70	6,97	4,72	22,15	43,46
II*c*.	68,27	30,8	5,27	25,01	7,64	5,25	23,30	38,80
I und II gemengt. Treber aus der Brauerei	60,50	—	—	21,16	8,94	3,58	22,66	43,66

Versuche über den Einfluss der Temperatur auf die Maischdauer ergaben:

Bei 70°:	Maischdauer 35 Minuten.	Ausbeute 62,49 Proc.	Trübe Würze, läutert langsam.
	„ 1 Stunde.	„ 64,59 „	Klare Würze.
	„ 1½ „	„ 66,70 „	Klare „
Bei 72°:	Maischdauer 30 Minuten.	Ausbeute 61,44 Proc.	Trübe Würze.
	„ 1 Stunde.	„ 64,59 „	Klare „
	„ 1½ „	„ 66,70 „	Klare „
Bei 75°:	Maischdauer 30 Minuten.	Ausbeute 61,44 Proc.	Trübe Würze.
	„ 1 Stunde.	„ 64,59 „	Klare „
	„ 1½ „	„ 66,70 „	Klare „

1) Amerikan. Bierbrauer 1884 S. 132 und 197.

Aus dieser Versuchsreihe folgt, dass bei den Temperaturen von 70 bis 75° die Länge der Maischdauer einen parallel laufend günstigen Einfluss auf eine zunehmende Extractausbeute und das Aussehen der Würzen hat. Für die Praxis kann man das Ergebniss benützen, dass bei gut gewachsenem Malz eine Abmaischtemperatur von 70° genügen müsste, um gute Resultate, d. h. eben solche, wie bei 72 oder 75° zu erzielen. — Salicylsäurezusatz hat bei gut entwickeltem Malze keine Wirkung auf den Maischprocess.

Nachfolgende Tabelle zeigt den Gehalt amerikanischer Biere an Stickstoffverbindungen:

Extractgehalt des Bieres	Stickstoffgehalt des Bieres × 6,25	Proc. der stickstoffhalt. Verbindungen im Bierextract
4,26	0,619	14,5
5,24	0,504	9,6
5,25	0,644	12,2
5,65	0,540	9,6
5,79	0,764	13,2
6,09	0,455	7,4
6,16	0,560	9,1
6,17	0,511	8,3
6,23	0,490	7,9
6,26	0,469	7,5
6,29	0,497	7,9
6,78	0,820	12,1
6,86	0,532	7,7
8,83	0,727	8,2
11,64	1,260	10,8
	Mittel	9,8

M. Schwarz[1]) führt ferner aus, dass in Brauereien statt des bisher verwendeten unreinen Stärkezuckers nur reiner verwendet werden soll (vgl. S. 747).

F. Jeschek[2]) beschreibt Galland's pneumatische Sudhausanlage mit Dampfkochung und damit erzielte Resultate.

M. Krandauer[3]) macht bemerkenswerthe Mittheilungen aus der Brauerei Weihenstephan. Ein Sudprocess in der Staatsbrauerei dauerte 13 Stunden 25 Minuten, die Würze von 13,7 Proc. Balling wurde bei 6° angestellt; die Gährung dauerte 11 Tage:

1) Amerikan. Bierbrauer 1884 S. 347 und 368.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. *1.
3) Jahresbericht d. technol. Abtheil. d. K. Centralschule Weihenstephan 1884; Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 142.

Analyse des verbrauten Malzes.

	lufttrocken	trocken
Wasser	7,93	—
Trockensubstanz	92,07	—
Asche	2,00	2,18
Stickstoff	3,683	4,00
Protenoide	23,00	24,98
Phosphorsäure in der Asche	30,09	32,68
„ im Malze	0,6017	0,6535
Extractausbeute	72,54	78,78
Maltose	52,064	55,46
Maltose zu Nichtmaltose	1:0,51	1:0,51

Hefe.

Vor der Gährung		Nach der Gährung	
Wasser	82,41	Wasser	84,15
Trockensubstanz	17,59	Trockensubstanz	15,85

Auf 100 Theile Trockensubstanz:

	Vor der Gährung	Nach der Gährung
Asche	6,57	6,87
Stickstoff	6,94	6,68
Protenoide	43,375	41,75
Phosphorsäure in der Asche	59,20	59,82
„ in der Hefe	3,89	4,11

Bierwürze während der Gährung.

	Bier vor der Hefengabe	Bei hohen Kräusen 4. Tag	Bei zurückgehender Gährung 8. Tag	Beim Schlauchen 12. Tag
Spec. Gewicht	1,0559	1,0452	1,0279	1,0246
Saccharometeranzeige (Balling)	13,7	11,5	6,7	6,0
Wirklicher Extract	—	—	7,59	6,98
Alkohol	—	—	2,95	3,25
Maltose	8,88	6,09	3,34	2,19
Stickstoff	0,1326	0,1205	0,1055	0,0956
Proteïnkörper	0,8302	0,7531	0,6594	0,5975
Asche	0,234	0,2299	0,2224	0,2197
Phosphorsäure in der Asche	35,89	35,784	35,652	35,607
Phosphorsäure in der Würze	0,084	0,0824	0,0793	0,0782
Maltose zu Nichtmaltose	1:0,53	—	1:1,27	1:2,18
Scheinbarer Vergährungsgrad	—	16,0	51,1	26,2

Hieran möge sich noch die Analyse eines Malzes und der aus denselben erzeugten Infusions- und Decoctionswürze schliessen. Das Malz wurde von einer Brauerei zur Untersuchung eingeschickt. Die äussere Beschaffenheit des Malzes war gut, es hatte aromatischen Geruch, süssen Geschmack, keinen Schimmel, war stark und gleichmässig im Korn. Die Extractbestimmung geschah nach der Proportionalitätsmethode. Das Malz brauchte lange zur Auflösung (40 Minuten gerechnet von der Abmaischtemperatur 72 bis 75⁰). Die Maische brach sich langsam und nicht schön, die Farbe der Würze war weingelb.

100 Grm. Malz ergaben:

	lufttrocken	trocken
Wasser	8,64	—
Trockensubstanz	91,36	—
Extract	70,73	77,43
Maltose	42.78	46,82
Proteïnkörper	9,56	10,39
Asche	1,89	2.07
Phosphorsäure in der Asche	40,99	44,87
Maltose zu Nichtmaltose	1:0,65	1:0,65

Von diesem Malze wurden nun eine Decoctions- und Infusionswürze dargestellt und dieselben auf ihre Zusammensetzung untersucht. I. Versuch (Decoctionsverfahren). 200 Grm. Malz wurden nach dem Verfahren: eine Dickmaische und eine Lautermaische vermaischt. Die Maischtemperaturen waren 49, 65, 74°. Die Zeit vom Einmaischen bis zur Filtration betrug 4 Stunden. II. Versuch (Infusionsverfahren). 200 Grm. Malz ebenfalls kalt eingemaischt, wurden langsam innerhalb 2 Stunden auf 75° (60° R.) erwärmt und die Maische hernach eine Stunde der Verzuckerung überlassen. Die Würzenanalyse, berechnet auf 100 Grm. Extract, ergab:

	Decoctionsverfahren	Infusionsverfahren
Maltose	59,47	58,12
Proteïnkörper	4,79	4,27
Asche	1,54	1,33
Phosphorsäure	0,6012	0,4975
Maltose zu Nichtmaltose	1:0,68	1:0,72
Spec. Gewicht der Würzen	1,0745	1,0583

Die Versuche bestätigen die Beobachtung, dass die Dickmaischwürzen einen grösseren Gehalt an Stickstoff- und Phosphorsäure besitzen als die Infusionswürzen. — Unter allen Ersatzmitteln des Malzes verdient keines so sehr die Beachtung, als der Mais. Die Praxis bewahrheitet, was uns die chemische Constitution des Maises, verglichen mit der des Gerstenmalzes, im vornhinein sagt, nämlich die Gleichheit des zu erzielenden Produktes, ob Bier aus Gerstenmalz für sich allein, oder ob es aus Gerstenmalz mit einem Zusatz von 15 bis 40 Proc. Mais bereitet sei. Da in Amerika, Ungarn und jetzt auch in Norddeutschland Maisgerstenmalzbiere bereitet werden, so war es angezeigt, durch zwei Versuchssude, welche in der Versuchsbrauerei ausgeführt wurden, den diesen Ländern angehörenden Studirenden zur Darstellung solcher Biere Gelegenheit zu geben, wie dies auch früher mit Erlaubniss der Steuerbehörde geschehen ist. Die damals dargestellten Biere zeichneten sich durch eine schöne lichte Farbe, vollen Glanz, reichen Schaum und einen vollmundigen vortrefflichen Geschmack aus. Der Mais wurde sehr fein geschroten verwendet und zwar 40 Kilogrm. auf 4 Hektoliter Malz. Das Gewicht des zugesetzten Maises betrug also $^1/_6$ der ganzen Schüttung. Der Zusatz geschah in der Weise, dass zu den beiden Dickmaischen in der Pfanne je 20 Kilogrm. unter gutem Umrühren hineingestreut wurden und die erste Dickmaische 30 Minuten bei einer Temperatur von 53 bis

58⁰, die zweite ebenso lange bei 65 bis 70⁰ stehen blieben. Hernach wurde langsam angekocht (innerhalb $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden). Die Auflösung ging gut vor sich. Beim ersten Sud lief die Würze rasch und vollständig ab, so dass die Trebern trocken im Bottiche lagen, allein die Würze war etwas blind; sie kochte sich zwar schön aus, brach sich normal, aber es fehlte der Glanz. Die Gährung zeigte keine unnormale Erscheinung, jedoch verlief sie schwach. Bei dem zweiten Sude wurde insofern eine Aenderung getroffen, dass der Zusatz von Mais zu den beiden Dickmaischen geschah, sobald die Temperatur auf 60⁰ gestiegen war. Innerhalb 60 bis 65⁰ wurden die Maischen $^3/_4$ Stunden erhalten und nachher ebenfalls sehr langsam zum Kochen gebracht. Die Lautermaische zeigte schon keine Stärkereaction mehr an. Die Würze lief bei diesem Sude wegen der Anwendung sehr fein geschrotenen Malzes sehr langsam aber glanzhell ab. Nach dem Kochen brach sich die Würze grossflockig und feurig. Die Gährung verlief ganz regelmässig und zeigte in vollem Maasse alle jene Erscheinungen, die man bei einer guten normalen Gährung beobachten kann. Der Vergährungsgrad war ein etwas hoher. Der Extractgehalt der Stammwürze betrug 12,7, der scheinbare Extractgehalt des Bieres beim Fassen 4,9 Proc. B., der wirkliche Extractgehalt des Bieres beim Fassen 5,93 Proc. B., Alkohol 3,31 Proc., scheinbarer Vergährungsgrad 61,5.

Eine grössere Anzahl von Versuchen wurde zu dem Zwecke ausgeführt, um den Werth des Wasserstoffsuperoxydes als Conservierungsmittel für Bier zu erproben. Im allgemeinen stimmen die Resultate mit den schon früher von Schwarz (S. 928) veröffentlichten überein, nach welchen das Wasserstoffsuperoxyd sich als Conservirungsmittel nicht bewährt hat. Bei einem geringen Zusatze blieb das Bier in gut verkorkten Flaschen zwei Monate lang rein, dann trat Trübung ein und das Bier nahm einen ganz eigenthümlichen, fremdartigen Geruch und Geschmack an, was sich noch mehr steigerte bei Verwendung von grösseren Mengen. Eine auffallende Verschiedenheit zeigte der Bodensatz. Bier, welches mit 0,2 bis 0,5 bis 1,0 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd versetzt wurde, trübte sich nach 2 Monaten und es setzte sich am Boden der Flasche eine sehr geringe Menge Hefe ab, ausschliesslich aus Milchsäurefermenten bestehend. Bier, einfach pasteurisirt, war nach 6 Monaten noch glanzhell, der etwas stärkere Bodensatz zeigte unter dem Mikroskop ebenfalls Milchsäure und Eiweissgerinsel. Bier mit 5 bis 10 Kubikcentim. Wasserstoffsuperoxyd conservirt, war zwar nach 6 Monaten gleichfalls glanzhell, hatte aber einen widerlichen Geruch und einen bedeutenden Bodensatz, in welchem sich neben Eiweissgerinsel grosse Hefezellen mit stark entwickelter, leicht zu erkennender Membrane vorfanden. Die Hefe hatte nur eine schwache Gährkraft, wie sich aus den mit ihr angestellten Versuchen ergab.

J. Balke[1]) untersuchte die aus norddeutschen Malzen (vgl.

---

1) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 474.

S. 964) in Berliner Brauereien hergestellte gehopfte Würzen. In 75 Proc. der untersuchten Würzen war das Verhältniss von Zucker zu Nichtzucker wie 1 : 0,35 bis 1 : 0,45, entsprechend einem Gehalte von 69 bis 74 Proc. Zucker (Maltose) im Extract; in den übrigen Proben war weniger Zucker im Extract, so dass das Verhältniss von M : NM im Extract sich zwischen 1 : 0,45 bis 1 : 0,53 bewegte, niemals aber weniger als 65,5 Proc. Maltose im Extract gefunden wurden. Im Allgemeinen ging also aus diesen Voruntersuchungen hervor, dass wie für die norddeutschen Malze, so auch für die norddeutschen Bierwürzen das Verhältniss von Zucker zu Nichtzucker im Extract am besten sich der Zahl 1 : 0,40, entsprechend 70 Proc. Maltose im Extract, nähert. — Sieht man bei den in folgender Tabelle zusammengestellten Analysen von den über 14 Proc. Extract aufweisenden Würzen für Exportbiere sowie der Nr. 7 und 33 ab, so lehrt diese Tabelle zunächst, dass die eingesandten Lagerbier-Würzen einen Gehalt von 11,5 bis 14 Proc. Extract nach Balling aufweisen. Von diesen 33 Proben enthalten nur 4 oder 12 Proc. unter 12 Proc. Extract, die übrigen 88 Proc. enthalten 12 bis 14 Proc. Extract. Die Würzen Nr. 1 und 2 sind ausserordentlich schlecht verzuckert; statt 66,6 Proc. Maltose im Extract, wie Lintner mindestens als wünschenswerth erachtet, finden wir 49,5 bez. 54,5 Proc. Maltose, also 17 bez. 12 Proc. Differenz im Zuckergehalte des Extractes! Es ist selbstverständlich, dass die Biere daraus einen zu geringen Vergährungsgrad aufweisen und sich auch noch wenig haltbar zeigen werden. Die Nrn. 3 bis 9 werden mehr vollmundige Biere liefern, die Würzen Nr. 10 bis 34 hingegen Biere von jenem weinigen in Norddeutschland so beliebten Geschmack, charakteristisch für Norddeutschland: kein süsslicher weichlicher Nebengeschmack, sondern ein weiniger, das angenehme Bittere des Hopfens recht zur Geltung kommen lassender Geschmack wird uns bei den Bieren aus Würzen von dieser Zusammensetzung entgegentreten. — Die Nrn. 35 bis 39 sind nach allen Erfahrungen zu reich an Maltose im Extract und werden daher voraussichtlich zu starke Vergährung aufweisen und wiederum aus diesem Grunde sich wenig haltbar zeigen. Indessen ist durchaus nicht immer gesagt, dass in der That die Vergährung von Würzen mit 75 Proc. Maltose im Extracte eine zu hohe ist, im Gegentheil: es finden da öfters ganz merkwürdige Ausnahmen statt, wie z. B. die Würze Nr. 6 zeigte. Dieselbe vergohr von 12,8° B. auf nur 6,9° B., ergab also nach der Hauptgährung einen scheinbaren Vergährungsgrad von 46 Proc., der doch ganz entschieden zu gering ist. — Auch bei den sonst durchaus normal verzuckerten Proben Nr. 10 bis 34 sind auffällige Ausnahmen zu erkennen gewesen. So stammen die Proben Nr. 11, 16, 20 und 23 aus einer Brauerei, die fortdauernd mit einem zu hohen Vergährungsgrade arbeitet, trotzdem zu jeder Würze eine andere Hefensorte bezogen wurde und trotzdem die chemische Ana[illegible]ormes in der Zusammensetzung der Würzen und deren A[illegible]n Allgemeinen glaubt Balke aber auch aus den Un[illegible]ngesandten Proben den Schluss ziehen zu

Laufende Nummer	Specifisches Gewicht 17,5°	Extract nach Balling	In der Würze		Demnach im Extract		
			Maltose Proc.	Stickstoff Proc.	Stickstoff Proc.	Maltose Proc.	Maltose zu Nichtmaltose
1	1,0555	13,6	6,74	0,05	0,368	49,5	1:1
2	1,0565	13,8	7,55	—	—	54,39	1:0,83
3	1,0530	13,0	8,47	0,082	0,63	65,0	1:0,54
4	1,0564	13,8	9,02	0,095	0,684	65,36	1:0,53
5	1,0513	12,6	8,25	0,085	0,673	65,5	1:0,53
6	1,0538	13,2	8,75	0,081	0,613	66,3	1:0,51
7[1])	1,0409	10,1	6,7	—	—	66,3	1:0,51
8	1,0509	12,5	8,31	—	—	66,5	1:0,50
9	1,0536	13,1	8,75	—	—	66,6	1:0,50
10	1,0543	13,3	8,9	0,088	0,66	66,9	1:0,49
11	1,0564	13,8	9,25	0,117	0,847	67,06	1:0,49
12	1,0476	11,7	7,84	—	—	67,02	1:0,49
13	1,0534	13,1	8,71	—	—	67,2	1:0,48
14	1,0602	14,7	9,9	0,105	0,714	67,3	1:0,48
15	1,0522	12,8	8,66	—	—	67,7	1:0,48
16	1,0555	13,6	9,22	0,085	0,625	68,0	1:0,47
17	1,0526	12,9	8,83	—	—	68,45	1:0,46
18	1,0546	13,4	9,2	—	—	68,8	1:0,45
19	1,0543	13,3	9,12	0,085	0,64	69,0	1:0,45
20	1,0547	13,4	9,25	0,082	0,61	69,0	1:0,45
21	1,0572	14,0	9,67	0,1065	0,76	69,0	1:0,45
22	1,0580	14,2	9,94	—	—	70,0	1:0,43
23	1,0559	13,7	9,68	—	—	70,1	1:0,42
24	1,0534	13,1	9,23	—	—	70,43	1:0,40
25	1,0480	11,8	8,35	0,085	0,72	70,8	1:0,41
26	1,0472	11,6	8,32	—	—	71,7	1:0,39
27	1,0560	13,7	9,84	0,083	0,605	71,8	1:0,39
28	1,0563	13,8	9,9	0,10	0,72	71,8	1:0,39
29	1,0468	11,5	8,32	0,067	0,583	72,3	1:0,38
30	1,0551	13,5	9,76	—	—	72,3	1:0,38
31	1,0551	13,5	9,86	—	—	73,0	1:0,37
32	1,0534	13,1	9,76	—	—	73,0	1:0,37
33[2])	1,0400	9,9	7,32	—	—	73,9	1:0,35
34	1,0551	13,5	9,98	0,11	0,81	73,9	1:0,35
35	1,0533	13,1	9,78	—	—	74,7	1:0,34
36	1,0522	12,8	9,68	0,097	0,76	75,4	1:0,32
37	1,0628	15,4	11,56	0,126	0,818	75,5	1:0,32
38	1,0505	12,4	9,63	—	—	76,2	1:0,31
39	1,0526	12,9	9,83	0,0948	0,735	76,2	1:0,31

dürfen, dass für die weinigen Biere Norddeutschlands Würzen mit 70 bis 72 Proc. Maltose im Extracte am günstigsten sind, wenn jenes Produkt erreicht werden soll, welches sich nicht nur durch seinen weinigen und lieblichen Hopfengeschmack, sondern auch durch seinen hohen Glanz eine hervorragende Stellung auf dem Weltmarkt errungen hat.

1) Berliner Weissbier-Würze.
2) Einfach-Bier.

Das Sud- und Kühlverfahren von C. Zimmer in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 23412 und 26797; vgl. J. 1883. 905) ist dahin erweitert, dass die von Hopfen abfiltrirte Würze, nachdem sie durch einen Flächenberieselungskühlapparat bis auf 18° abgekühlt ist, von den sich dabei ausscheidenden Eiweisskörpern, welche sich bei der Gährung nicht auflösen und die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen würden, durch Schleudern befreit und dabei gleichzeitig durch die Berührung mit grossen Mengen kalter Luft weiter abgekühlt wird.

Nach E. Farnkopf[1]) ist ein derartiges Probesudwerk in der Adlerbrauerei in Berlin aufgestellt. Das feingemahlene Malz wurde kalt eingemaischt und durch Einlassen von Dampf in den Dampfmantel die Temperatur allmählich auf 62,5° gebracht und auf dieser Temperatur 10 Minuten zur Verzuckerung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde auf 75° (60° R.) erhitzt, weitere 10 Minuten stehen gelassen und hierauf die ganze Maische $^1/_2$ Stunde gekocht, um sowohl eine vollständige Abscheidung der geronnenen Eiweisskörper als auch Lösung der in dem Mehle enthaltenen Salze zu bewirken. Zur Einhaltung dieses Maischverfahrens veranlassten die Ergebnisse der Analyse des nach Abscheidung von Hülsen und Blattkeimen gewonnenen Malzmehls. Die Analyse ergab:

Wassergehalt	8,94 Proc.
Extract	80,1
Extract auf Trockensubstanz	87,9
Feste Rückstände (Eiweiss, Cellulose u. dgl.)	12,1

Das Verhältniss zwischen Maltose und Nichtmaltose (Maltose = 1 stellte sich wie 1 : 0,66, während dasselbe sich bei dem geschrotenen Malze mit Hülse und Blattkeim wie 1 : 0,48 gestaltete. Es ist dies dadurch erklärlich, dass durch Hülsen und Blattkeime ein nicht unbedeutender Theil der Diastase entfernt und dadurch eine grössere Neigung zur Dextrinbildung hervorgerufen wird. Durch Einhaltung des erwähnten Maischverfahrens, d. h. einer der Maltosebildung günstigen Temperatur, wurde einer allzugrossen Dextrinbildung vorgebeugt und wurden auf diese Art normale Würzen erzielt. — Die Aufschliessung der Maische war immer eine vollständige und in Folge dessen die Extractausbeute genau dieselbe, wie die Analyse des Malzmehls im Laboratorium ergab; es ist dies ein nicht zu leugnender Vortheil dem alten Verfahren gegenüber, wenn man bedenkt, dass sehr oft die Extractausbeute in der Praxis gegen die in dem Laboratorium erzielten um 6 bis 7 Proc. zurück steht. Der Bruch der Maische ist tadellos und eine 20procentige Maische leicht flüssig; dieselbe in einen Glascylinder genommen scheidet sich leicht in Rückstände und Würze, letztere ist vollkommen klar. Die nun gar gekochte und sehr flüssige Maische wird zum Abläutern in die Schleuder geleitet, und die Würze direkt in den Hopfen- ... -fördert. Nach dem Kochen mit Hopfen wie seither, Kühlen auf

1) ...enschrift f. Brauerei 1885 S. 5.

ungefähr 15 bis 18[0] und wiederholtem Schleudern, um die durch Kochen mit Hopfen und durch das Kühlen ausgeschiedenen Eiweissstoffe zu entfernen, wird die gehopfte klare Würze durch Kühlen mit Eiswasser auf die Anstelltemperatur gebracht. Die ganze Operation dauerte 6 bis 7 Stunden einschliesslich des Anstellens. — Die in der kleinen Versuchsschleuder ausgepressten Rückstände, ungefähr 12 Proc. des eingemaischten Mehls, welche je nach der Reinheit des Mehls geringer sein können, werden, nachdem sie durch Nachspülen mit heissem Wasser ausgewaschen, mit der Hand entfernt und mit Leichtigkeit getrocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt wechselt zwischen 30 bis 40 Proc. in der Art, dass die zuletzt abgeschleuderten Rückstände den grössten besitzen. Die Analyse der unausgewaschenen Rückstände ergab:

29,94 Proteïn
22,20 Dextrose
3,07 Asche
} auf Trockensubstanz berechnet

Der Nährwerth der Rückstände ist daher ein ganz bedeutender, und dieselben sind in Anbetracht des leichten Conservirens als Futtermittel sehr leicht in Handel zu bringen. — In Folge des geringen Stickstoffgehalts in der Würze, vielleicht auch zum Theil durch die Anwesenheit des Sauerstoffs, ist die Aufnahme durch die Hefe von löslichen Stickstoffverbindungen eine geringere und in Folge dessen der Gehalt an Stickstoff in der Hefe ein kleinerer. Es wurden von Braumeister Gregory zwei ungefähr 120 Liter fassende Bottiche mit je 100 Liter Würze nach altem und nach dem Zimmer'schen Verfahren unter ganz gleichen Umständen mit derselben Hefe angestellt. Der Verlauf der Gährung blieb so ziemlich gleich, die Hefenausbeute jedoch war bei Zimmer nahezu die doppelte. Eine von Lintner jun. in der Versuchs- und Lehr-Anstalt ausgeführte Analyse der beiden Hefen ergab: Centrifugirt = 7,8 Proc. Stickstoff, altes Verfahren = 8,2 Proc. Stickstoff. Die erhaltenen Biere klären sich rasch, enthalten viel Kohlensäure, sind wohlschmeckend und enthalten, wie nachfolgende Analysen zeigen, wenig Milchsäure.

Alkohol Proc.	Extract Proc.	Spec. Gew.	Result. Stammwürze	Stickstoff Proc.	Milchsäure	Asche Proc.	Phosphorsäure in Asche	Maltose
3,8	4,57	1,0125	12,4	0,043	0,14	0,126	22,2	1,17
4,72	6,8	1,0182	16,4	0,046	0,14	0,131	20,8	1,8
3,03	5,05	1,0150	11,2	0,03	0,11	0,095	20,9	1,44
4,1	4,67	1,0120	13,0	0,037	0,13	0,103	24,5	1,14
4,89	6,65	1,019	16,6	0,06	0,15	0,138	25,3	1,5
3,8	6,56	1,0201	14,3	0,031	0,11	0,130	—	1,5

Bei Versuchen mit demselben Verfahren in der Brauerei Gambrinus in Dresden hatte nach J. Balke[1]) die von demselben

1) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 386.

Sude stammende Würze, je nachdem sie auf dem Kühlschiffe und auf der Schleuder behandelt war, folgende Zusammensetzung:

	Kühlschiff	Schleuder
Spec. Gewicht bei 17,5°	1,0635	1,0626
Saccharometer nach Balling	15,5	15,3
Maltose in Proc.	11,56	11,42
Stickstoff	0,128	0,128
= Proteïn	8,0	8,0
Asche	0,269	0,274
In der Asche Proc. Phosphorsäure	38,4	37,6
Demnach im Extract:		
Maltose	74,6	74,6
Stickstoff	0,826	0,836
Proteïn	5,163	5,225
Asche	1,73	1,79
Maltose : Nichtmaltose	1 : 0,34	1 : 0,34

Die Tabelle lehrt, dass die Kühlschiffwürze eine um 0,2° höhere Saccharometeranzeige hat als die geschleuderte, was ja auch ganz natürlich ist, weil grosse Wassermengen verdunsten und bekanntlich die Würze auf dem Kühlschiff beim Ausschlagen immer weniger Extract zeigt als im Bottich gemessen. Im Uebrigen ist die Zusammensetzung der beiden Vergleichswürzen eine so ähnliche, dass daraus jedenfalls klar hervorgeht: die Schleuder wirkt rein mechanisch; irgendwelche erhebliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Würze treten nicht ein. — Der Rückstand aus den Schleudern war gut gemischt, von braunschwarzer Farbe und etwa von der Beschaffenheit gepresster Hefe. Die Zusammensetzung war folgende:

	Schleuderrückstand, Exportbier	Kühlgeläger nach Lermer
Wassergehalt	76,75 Proc.	86,0 Proc.
Rückstand	23,25 Proc.	14,0 „
In der Trockensubstanz:		
Stickstoff	5,4 Proc.	5,58 „
= Proteïn	33,75 Proc.	34,9 „
Asche	1,94 Proc.	4,2 „

Zum Vergleich ist eine Analyse von Kühlschiffgeläger (aus dem Trubsack entnommen), welche Lermer veröffentlicht hat, daneben gestellt. — Die Analyse zweier Biere, welche von Würzen stammten, die mittels der Schleuder gekühlt und vom Geläger befreit waren, ergab Folgendes:

	helles Lagerbier	dunkles Exportbier
Spec. Gewicht bei 17,5°	= 1,0140	= 1,0193
= Saccharometer nach Balling	= 3,5	= 4,83
Alkohol in Gewichtsprocenten	4,22	= 4,70
Extract „ „	4,86	= 6,03
Stickstoff „ „	0,085	= 0,112
Asche „ „	0,213	0,23
Stammwürze	13,3° B.	15,6° B.
Vergährungsgrad, scheinbarer	73,7 Proc.	69,1 Proc.
wirklicher	65,5 „	61,3 „

Um die Gährungserscheinungen und die Zusammensetzung zweier Biere aus einem Sude, aber nach dem alten und dem Zimmer'schen Verfahren gekühlt, zu verfolgen, wurden 2000 Kilogrm. Malzschrot in kaltem Wasser eingemaischt, innerhalb 35 Minuten auf 35° aufgebrüht, dann wurde die erste Maische in 65 Minuten zum Kochen gebracht, 1/2 Stunde lang gekocht und hierauf auf 50° gemaischt; die zweite Maische wurde wieder 1/2 Stunde lang gekocht, auf 62° gemaischt, die Lautermaische wurde 40 Minuten gekocht und mit 76° abgemaischt. Angeschwänzt wurde 2 mal mit Wasser von 81°, im Hopfenkessel 2 1/2 Stunden mit Hopfen gekocht. Der Bruch war schön; dann wurde durch den Hopfengrand ausgeschlagen und der Sud auf 2 Kühlschiffe vertheilt. In dem einen Kühlschiff blieb die Würze wie gewöhnlich liegen und wurde nach 5 Stunden durch einen Lawrence-Kühler und Eiswasserkühler bis auf die Anstelltemperatur gekühlt. Auf dem andern Kühlschiff wurde das Ventil offen gelassen, und die Würze lief direkt über einen Berieselungskühler mit Wasser von 10° und dann über einen solchen mit Eiswasser, welcher die Würze auf die Anstelltemperatur brachte. Mit dieser Temperatur lief die Würze abwechselnd durch die beiden Schleudern, welche die Eiweisskörper und Salze zur Abscheidung brachten und die Würze mit Luft sättigten. Die Ausbeute aus dem Malz war 64 Proc. Extract. In beiden Bottichen verlief die Hauptgährung normal, es zeigten sich schöne kräftige Kräusen, bei der geschleuderten Würze noch höher als bei der Kühlschiffwürze. Die Decken waren beim Fassen dicht, der Bruch im Biere griesig, wenn auch nicht sehr grobgriesig, das durchschimmernde Bier von starkem Glanz, namentlich aber bei dem geschleuderten Bottich. In letzterem war bedeutend mehr Hefe von schöner zarter Farbe wie in dem Controllbottich. Das Bier hat auf dem Lagerfass nur mässig ausgestossen, ist aber von gutem Glanz, reinem Geschmack und hält den Schaum sehr gut. — Die nachstehenden Tabellen geben die Zusammensetzung des Malzes, der Würzen, der Anstellhefe, der Biere nach der Hauptgährung, der gewonnenen Hefen und des Kühlgelägers, sowie der Rückstände aus den Schleudern.

	Lagerbier Proc.	Exportbier Proc.
Im lufttrockenen Malz		
Wassergehalt	10,65	6,5
Trockensubstanz	89,34	93,5
Extractgehalt	70,52	71,54
Säuregehalt als Milchsäure berechnet	0,22	—
In der Trockensubstanz:		
Extractgehalt	78,9	76,5
Asche	2,47	28,8
darin Phosphorsäure	28,8 Proc.	24,52 Proc.
Stickstoff	1,6	—
Proteïn (N × 6,25)	10,0	—
Im Extract: Maltose	74,0	76,24
Maltose : Nichtmaltose	= 1:0,35	1:0,31
Verzuckerungsdauer in Minuten	30	—

	Kühlschiff-Würze	Geschleuderte Würze
Spec. Gewicht bei 17,5° . .	1,0526	1.0517
Saccharometer nach Balling	12,9	12,7
Maltose in Proc.	9,83	9,68
Stickstoff „ „	0.0948	0,097
Proteïn (N × 6,25)	0,593	0.606
Asche	0,221	0,233
mit Proc. Phosphorsäure .	43,7	43,7
Demnach im Extract: Maltose .	76,2 Proc.	75,45 Proc.
Stickstoff	0,735 „	0.76 „
Proteïn .	4,594 „	4.75 „
Asche .	1,71 „	1,83 „
Maltose : Nichtmaltose	1 : 031	1 : 033

Die Anstellhefe wurde durch ein feines Seidensieb gesiebt, mit Wasser mehrmals aufgeschlämmt, dann auf ein Filter geworfen und gepresst, bis dieselbe muscheligen Bruch zeigte. Der Wassergehalt solcher Hefe ist dann rund 75 Proc. In der lufttrocknen Hefe wird der Wassergehalt besonders bestimmt.

Wassergehalt	77,0 Proc.
Trockensubstanz	23,0
In der Trockensubstanz:	
Stickstoff	9.18
Proteïn	57,38
Asche	7,7
mit Proc. Phosphorsäure	52,4

Nach der Hauptgährung.

	Kühlschiffbier	Geschleudertes Bier
Spec. Gewicht bei 17,5° . .	1,0216	1,0176
Saccharometer nach Balling	5,4 Proc.	4,4 Proc.
Maltose	3,01	2,49
Stickstoff	0,080	0,078
Proteïn (N × 6,25) . . .	0,50	0,488
Asche	0,181	0,209
Alkohol	3,17	3.50
Extract	6,36	5,50
Vergährungsgrad, scheinbarer	58,1	65,3
„ wirklicher	50,7	56,7
Während der Gährung sind durch die Hefe aufgenommen:		
vom Stickstoff	15,16	20,0
von der Asche	18,1	10.3

Hefen nach der Hauptgährung.

	Kühlschiffbier	Geschleudertes Bier
Wassergehalt	79,11 Proc.	78,90 Proc.
Trockensubstanz	20.89	21,10
In der absoluten Trockensubstanz		
St[illegible]	10,23	9,6
[illegible]	63,94	60,0
[illegible]	9,05	8.6
[illegible]phorsäure	50,8	47,8

	Trub	
	vom Kühlschiff	aus der Schleuder
Wassergehalt	85,07 Proc.	82,25 Proc.
Trockenrückstand	14,93	17,75
In der Trockensubstanz		
Stickstoff	6,71	5,88
Proteïn	41,31	36,75
Asche	3,2	2,43

Die Würzen sind ihrer Zusammensetzung nach also durchaus normal. Die geschleuderte enthält natürlich wiederum weniger Extract (0,2° B.) wie die auf dem Kühlschiff abgekühlte, sonst sind Unterschiede in der Zusammensetzung unwesentlich. Nach der Hauptgährung zeigt sich jedoch, dass die geschleuderte Würze einen scheinbaren Vergährungsgrad von 65,6 Proc. hat, während die Kühlschiffwürze nur 58,1 Proc. scheinbaren Vergährungsgrad zeigt. Die geschleuderten Würzen zeigen einen stärkeren Vergährungsgrad. Dieser höhere Vergährungsgrad nach der Hauptgährung ist für die Haltbarkeit der Biere jedenfalls vortheilhaft; Hansen hat nämlich nachgewiesen, dass die Biere bedeutend weniger von Flughefe zu leiden haben, wenn sie in der Hauptgährung stark attenuirt haben. — Dem höheren Vergährungsgrade nach der Hauptgährung in den geschleuderten Würzen entsprach denn auch eine grössere Menge neugebildeter Hefe. Die Hefe in den Bottichen sass schön fest, hatte eine sehr schöne, zarte Farbe und hat bisher sehr gute Gährungen auch anderwärts geliefert. Die Hefe in den geschleuderten Bottichen enthält bedeutend weniger Stickstoff als die in dem Controllbottich; diese Thatsache stimmt mit den von Hayduck gemachten Angaben über die Wirkung des Lüftens vollkommen überein. — Die Schleuder wirkt also rein mechanisch; irgendwie erhebliche Differenzen in der chemischen Zusammensetzung der Würze treten nicht ein. Da durch die Schleuder dasselbe erreicht wird wie durch das Kühlschiff, so ist die Schleuder vollkommen fähig, das Kühlschiff zu ersetzen; sie hat vor dem Kühlschiff mancherlei Vorzüge, die Würzen bleiben rein, die Arbeit des Kühlens und Lüftens der Würze sowie die Abscheidung der Eiweisskörper und gewisser Salze findet in erheblich kürzerer Frist und und in ebenso vollkommener Weise statt.

H. Bungener u. L. Fries[1]) geben wichtige Aufschlüsse über die stickstoffhaltigen Verbindungen in Gerste, Malz und Bierwürzen. In den Flüssigkeiten wurde nach dem Verfahren von Kjeldahl (J. 1883. 1008) 1. der Gesammtstickstoff bestimmt; 2. der Stickstoff, welcher in Lösung bleibt, nach der Fällung der Eiweisskörper mittelst Bleioxydhydrates und wenig Bleiacetat, in der Wärme; Differenz 1—2 = Eiweissstickstoff; 3. der Stickstoff, welcher in voriger Flüssigkeit bleibt, nachdem sie mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und mit reiner Gerbsäure gefällt worden ist: Amidstickstoff; Differenz 2—3 = Peptonstickstoff; 4. In einigen Fällen wurde

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 69.

die von Eiweiss befreite Lösung, ohne das Blei abzuscheiden, mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt, unter Zusatz von so viel Natron, dass die Flüssigkeit nach der Fällung schwach basisch reagirte. Dieser Trennung der verschiedenen Stickstoffverbindungen mittels Blei und Gerbsäure in Eiweiss, Peptone und Amide wird man keine sehr grosse Genauigkeit zuschreiben dürfen. In gewissen Flüssigkeiten, welche mit Blei von Eiweiss befreit worden sind und auf Zusatz von Ferrocyankalium und Essigsäure sich nicht trüben, bildete die Gerbsäure einen beträchtlichen Niederschlag, ohne dass es möglich ist, mittels Kupfersulfat und Kali die Gegenwart von Peptonen darzuthun. Selbst in der Lösung, welche man durch Zersetzung des Gerbsäureniederschlages mit Baryt erhält, tritt die Biuretreaction entweder sehr schwach (kalte Malzauszüge) oder gar nicht ein (Gerstenauszüge). Man ist demnach nicht berechtigt, die Gesammtheit der durch Gerbsäure fällbaren Stickstoffverbindungen als Peptone zu betrachten.

In einer ersten Versuchsreihe, mit Anwendung von Elsässer und Champagner Gerste von 1882 und von dem daraus fabricirten Malze (helles, bei 65° abgedarrt) wurde untersucht: a) eine Lösung, bereitet durch 18stündiges Einwirken von kaltem Wasser auf die gemahlene Gerste, unter Zusatz von etwas Thymol als Antisepticum. b) eine auf die nämliche Art aus Malz dargestellte Flüssigkeit. c) Eine etwa 15proc. Würze, durch Infusion aus demselben Malze bereitet (3/4 Std. bei 20° bis 70°, 1/2 Std. bei 70°). (Ob *R.* oder *C.* ist nicht angegeben. *F.*) Folgende Zahlen zeigen das Verhältniss der den verschiedenen Gruppen von Verbindungen angehörigen Menge des in Lösung gegangenen Stickstoffs, berechnet in Procenten der Trockensubstanz der Gerste, bez. des Malzes.

	Elsässer Gerste und Malz (Gerste 1,69 Proc. N Malz 1,58 Proc. N)			Champagner Gerste und Malz (Gerste 1,84 Proc. N Malz 1,73 Proc. N)		
	a	b	c	a'	b'	c'
Gesammtstickstoff . .	0,355	0,642	0,581	0,380	0,625	0,630
wovon						
Eiweissstickstoff . .	0,161	0,230	0,163	0,223	0,249	0,184
Peptonstickstoff . . .	0,040	0,060	0,080	0,041	0,042	0,060
Amidstickstoff (fällbar durch HgAc) . . .	0,052	0,182	0,197	0,025	0,134	0,165
Amidstickstoff (nicht fällbar durch HgAc) . .	0,102	0,170	0,141	0,091	0,200	0,221
Gesammtamidstickstoff .	0,154	0,352	0,338	0,116	0,334	0,386

Der in der Kälte bereitete Malzauszug und die Würze enthalten annähernd dieselbe Menge Stickstoff und zwar fast zweimal so viel als der Gerstenauszug. Die Vermehrung des löslichen Stickstoffs durch das Mälzen betrifft hauptsächlich die Amide, deren Menge mehr als verdoppelt wird. Auch ist die Menge der Eiweisskörper beträchtlicher im Malzauszug als im Gerstenauszug. In einer bei 70° bereiteten Würze sind weniger Eiweisskörper enthalten, als in dem in der Kälte erzeugten Auszug, was übrigens vorauszusehen war, da bekanntlich jede Temperaturerhöhung eines Malzauszuges eine Fällung von Eiweiss zur Folge

hat. Die Menge der Peptone ist in einem Falle grösser im Malz- als im Gerstenauszug, im anderen Falle gleich.

Sechs aus verschiedenen Malzen (hell, bei 65° abgedarrt) bereitete Würzen (Infusion: $^3/_4$ Std. 20 bis 70°, $^1/_2$ Std. bei 70°), nicht gekocht, ergaben in Procente des trockenen Malzes berechnet

	1 Auvergne 83 (1,40 Proc. N)	2 Ungarn 82 (1,43 Proc. N)	3 Elsass 82 (1,58 Proc. N)	4 Elsass 83 (1,59 Proc. N)	5 Ungarn 83 (1,72 Proc. N)	6 Champagne 82 (1,73 Proc. N)
Gesammtstickstoff	0,504	0,535	0,581	0,580	0,514	0,630
wovon						
Eiweissstickstoff .	0,158	0,125	0,163	0,176	0,166	0,184
Peptonstickstoff .	0,070	0,072	0,080	0,070	0,060	0,060
Amidstickstoff .	0,276	0,338	0,338	0,334	0,288	0,386

Für jede Würze in Procente des im betreffenden Malz enthaltenen Stickstoffs umgerechnet:

	1	2	3	4	5	6
Gesammtstickstoff	36,0	37,3	36,8	36,4	29,8	36,4
wovon						
Eiweissstickstoff.	11,3	8,7	10,3	11,0	9,6	10,6
Peptonstickstoff .	5,0	5,0	5,1	4,4	3,5	3,4
Amidstickstoff .	19,7	23,6	21,4	21,0	16,7	22,4

Auffallend ist, dass mit einer einzigen Ausnahme (Malz 5) die Menge des in jeder Würze enthaltenen Stickstoffs ziemlich genau dem Stickstoffgehalt des zur Infusion benutzten Malzes proportional ist.

Ferner wurde ungarisches Malz mit Wasser 2 Std. auf 40 bis 45°, $^3/_4$ Std. auf 45 bis 70° und $^1/_2$ Std. auf 70° gehalten (I); dasselbe mit warmem Wasser übergossen, so dass das Gemisch 60° hatte, in 15 Minuten auf 70° gebracht und darauf $^1/_2$ Std. gehalten (II); dieselbe Würze nach $2^1/_2$stündigem Kochen am Rückflusskühler (III). Der Stickstoffgehalt betrug in Proc. des Extractes der Würzen:

	I	II	III
Gesammtstickstoff . . .	0,785	0,650	0,540
wovon			
Eiweissstickstoff	0,155	0,163	0,057
Peptonstickstoff	0,179	0,125	0,100
Amidstickstoff	0,451	0,362	0,383

Die Menge der Peptone in der Würze I ist also die grösste, so dass dieselben hauptsächlich während der Infusion, und zwar wahrscheinlich bei etwa 40° gebildet werden. Auch der Gehalt an Amiden ist bei dieser Würze höher als bei der anderen. Man bemerkt ferner, dass das Kochen der Würze ausser der Fällung einer beträchtlichen Menge von Eiweiss auch eine Verminderung des Peptongehalts bewirkt, was schon von Ullik beobachtet worden ist. In diesem Fall entspricht dieser Verminderung eine beinahe gleiche Erhöhung der Amidmenge. Sollten neue Versuche diese Beobachtung bestätigen, so könnte man daraus schliessen, dass beim Kochen ein Theil der Peptone oder wenigstens der durch Gerbsäure fällbaren Verbindungen in Amide übergeführt wird.

— Aus dem mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in der mit Blei von Eiweiss befreiten Würze erhaltenen Niederschlage wurde eine Verbindung in farblosen Krystallen ausgeschieden, deren Analyse zur Formel $C_{10}H_{14}N_5O_5$ führt. — Aus den Versuchen von C. Lintner jun. (S. 925) [1]) könnte man schliessen, dass der grösste Theil der Amide der Würze aus Asparagin bestehe; dieses ist unwahrscheinlich, da dasselbe durch salpetersaures Quecksilber gefällt wird.

M. Hayduck [2]) hat Versuche darüber ausgeführt, wie viel von dem im fertigen Biere noch aufgelösten Stickstoffverbindungen noch von Hefe aufgenommen werden kann; er fand u. a. folgende Zahlen:

	Stickstoffgehalt des Bieres Proc.	Stickstoffgehalt nach der Gährung Proc.	Von dem im Bier in Lösung befindlichen Stickstoff wurden von Hefe assimilirt Proc.
Leichtes Lagerbier	0,056	0,039	30,6
Starkes Exportbier	0,0779	0,0584	25,0
Bier nach der Hauptgährung .	0,0688	0,0665	3,34

A. G. Salomon [3]) untersuchte den Einfluss der Phosphate auf die Gährung. Er findet, dass Bierwürzen genügend Phosphorsäure enthalten und dass es nicht rathsam ist, zur Beschleunigung der Attenuation Phosphate zuzusetzen. — Weitere Angaben über Hefe und Gährung in der Brauerei (vgl. S. 920) werden gemacht von M. Delbrück [4]), Balke [5]), Thausing [6]), E. Chodounsky [7]), F. Stifel [8]).

Einen Fasspichapparat ohne Rauchverbreitung beschreibt J. Schmahl in Mainz (*D. R. P. Nr. 29 133) [9]). — Sehr ausführlich bespricht H. Bunte [10]) das Fasspichen.

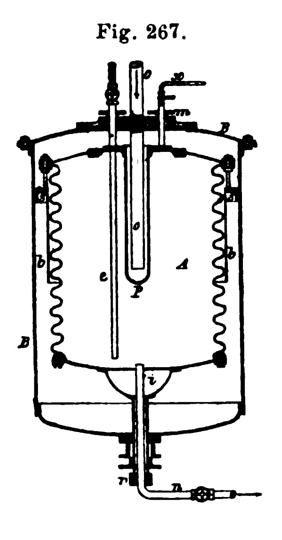
Um die beim Abziehen des Bieres aus den Lagerfässern zuweilen auftretenden Uebelstände zu vermeiden, lassen H. Kunheim in Berlin und W. Raydt in Hannover (D. R. P. Nr. 27 384) durch Entlastung flüssiger Kohlensäure erhaltenes Kohlensäuregas auf die Oberfläche des im geschlossenen Lagerfasse befindlichen Bieres wirken. Unter dem gleichmässigen, leicht zu regulirenden Ueberdrucke dieser

1) Vgl. Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 3.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 61.
3) The Brewer Journ. 1884 S. 149.
4) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 381.
5) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 196.
6) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1884 S. 497 und 890.
7) Allgem. Zeitschrift f. Bierbrauerei 1884 S. 407.
8) Amerikan. Bierbrauer 1884 S. 235.
9) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 164.
10) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. *345, 369 und 419.

Kohlensäure setzt sich das Geläger innerhalb längerer oder kürzerer Zeit vollkommen ab. Je nach der Grösse der Fässer und der Art des Bieres muss dieses Stehenlassen unter dem Ueberdrucke der Kohlensäure bis zu einigen Tagen ausgedehnt werden. Nach beendigter Klärung wird das Bier unter dem künstlichen Ueberdrucke in die Transportfässer gefüllt, wobei ein Verlust von Kohlensäure möglichst vermieden wird, eine Trübung des Bieres nicht entsteht und das in die Transportfässer gelangte Bier klar und so reich an Kohlensäure ist, dass eine Nachgährung in diesen Fässern überflüssig erscheint (vgl. J. 1883, 913).

Boldt u. Vogel in Hamburg (*D. R. P. Nr. 28 836) umschliessen bei ihrem Pasteurisirapparate das zur Aufnahme des Bieres bestimmte, aus Wellblech hergestellte Gefäss *A* (Fig. 267) mit Heizmantel *B*. Das Rohr *x*, welches in einer Stopfbüchse *m* gedichtet, durch den Deckel von *B* hindurchtritt, mündet in das Gefäss *A*; das Rohr *e*, welches gleichfalls durch beide Deckel von *B* und *A* hindurchgeht, mündet unten in *A*. Ein drittes Rohr *o*, welches im Deckel von *B* gedichtet ist, tritt in die Eintiefung *P* hinein. Auf dem inneren, ringsum laufenden Rande *s* des Gefässes *A* ruht der Rand eines Cylinders *b*, welcher den Mantel des Cylinders *A* umgibt und nahezu oder vollständig bis zum Unterende von *A* hinabreicht. Man füllt *A* durch das Rohr *x* mit Kohlensäure, wobei ein Lufthahn zu öffnen ist, um die atmosphärische Luft abzulassen, lässt darauf durch das Rohr *e* das Bier eintreten, schliesst alle Hähne ab und erhitzt es nun durch Einführung von Dampf oder heissem Wasser in das Gefäss *B*. Den Dampf bez. das Heizwasser lässt man durch ein Rohr *o* zutreten, wobei zunächst die Hitze an *P* abgegeben wird. Das Heizwasser läuft nach Füllung des Behälters *P* am Deckel von *A* über und rieselt zwischen *b* und dem Mantel an den Wellen von *A* hinunter. Soll das Bier nach erfolgtem Pasteurisiren abgekühlt werden, so lässt man durch das Rohr *o* kaltes Wasser zu. Das Abzapfen des Bieres erfolgt durch das Rohr *n*, wobei etwaige Unreinigkeiten in der Vertiefung *i* zurückbleiben. Eine Reinigung von *i* ist möglich nach Entfernen der Verschraubung *r*.

Fig. 267.



H. Grauel in Berlin (*D. R. P. Nr. 28 821) verwendet, um die Wärme der pasteurisirten Flüssigkeit möglichst wieder zu verwerthen, eine Anzahl unter einander verbundener Behälter, in welche die mit der zu behandelnden Flüssigkeit gefüllten Flaschen gebracht werden. Entsprechende Apparate wurden ferner gegeben von A. Fromm in Budapest (*D. R. P. Nr. 28 847), — C. T. Burchardt in Berlin (*D. R. P.

Nr. 29334)[1]; — H. Kronberg[2]) beschreibt eine Anzahl Pasteurisirapparate.

M. Schwarz[3]) bespricht die Conservirung des Bieres mit Salicylsäure u. dgl.

G. Holzner[4]) bespricht die wichtige Frage, nach welchem Gesetze in Bayern der Zusatz von Salicylsäure zu Bier strafbar ist. Er fragt namentlich: 1. Ist es strafbar, das Grünmalz zur Verhütung des Schimmelns mit einer Lösung von Salicylsäure zu besprengen: a) wenn im fertigen Biere noch Spuren von Salicylsäure nachzuweisen sind? b) wenn im fertigen Biere keine Spur dieser Substanz zu finden ist? 2. Ist es strafbar, die Hefe mit Salicylsäure zu versetzen: a) wenn die hiermit gemengte Hefe sofort zur Würze gegeben wird und sodann α) das fertige Bier noch Spuren enthält? β) das fertige Bier nicht eine Spur enthält? b) wenn die Hefe vor dem Anstellen abgewässert worden ist, so dass im fertigen Biere eine Spur von Salicylsäure nicht zu finden ist? Gerade die letzteren Fragen sind besonders wichtig. So wurde im Processe gegen Barth in Velden das Bier nicht untersucht. Es wurde nur nach besonderen Versuchen in einer anderen Brauerei geschlossen, dass auch im Barth'schen Biere noch minimale Spuren von Salicylsäure enthalten gewesen sein könnten. Dass solche Schlüsse zur Verurtheilung ausreichen, ist schwer begreiflich.

In Memmingen wurde ein Bierbrauer zu 2 Monaten Gefängniss und 400 Mark Geldstrafe verurtheilt, weil er grobes Süssholzpulver der Würze beim Hopfenkochen zugesetzt hatte. Nach H. Vogel[5]) kann dieser Zusatz lediglich den Zweck haben, die Klärung der Würze zu begünstigen. Als Surrogat für Malz oder Hopfen kann Süssholz keineswegs angesehen werden, sondern nur als wirkliches oder eingebildetes Verbesserungsmittel. Ein sicherer Nachweis eines solchen Zusatzes ist noch nicht bekannt; vielleicht gelingt es in einem solchen Biere Glycyrrhicin aufzufinden. — Am 9. Aug. 1884 wurden noch 30 Bierbrauer und 3 Kaufleute entsprechender Vergehen wegen mit Gefängniss bestraft[6]).

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *290.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. *601.
3) Amerikan. Bierbrauer 1884 S. 33.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 433 und 445.
5) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 49.
6) Die Motive hierfür lauten wesentlich: Im Königreich Bayern ist es eine althergebrachte Thatsache, dass Bier nur aus Malz, Hopfen und Wasser bestehen darf. Der Zusatz irgend welchen anderen Stoffes verstösst gegen die guten Sitten, involvirt eine Täuschung des Publikums und ist auf Grund des diesbezüglichen bayerischen Gesetzes verboten. Hinsichtlich dieser Thatsache, welche sowohl durch den höchsten bayerischen Gerichtshof als auch durch das deutsche Reichsgericht schon längst festgestellt ist, ist es vollständig gleichgültig, ob die zur Verwendung gekommenen fremden Stoffe als Zusatz oder Ersatzmittel gedient haben. Es unterliegt keinem Zweifel und ist durch die Beweisaufnahme thatsächlich festgestellt worden, dass die angeklagten Brauer sich der Fälschung eines Genussmittels schuldig gemacht haben, indem der

Die Frage: Ist „K o f e n t“ Bier? wurde durch gerichtliches Urtheil verneint [1]).

G. H o l z n e r [2]) erörtert die Ursache des Rückganges der b a y e r i s c h e n B r a u i n d u s t r i e.

Nach M. S c h w a r z [3]) ist die sog. G l u t i n t r ü b u n g des Bieres durch das Ausfallen von S t i c k s t o f f verbindungen zu erklären.

K. M i c h e l [4]) bestreitet dieses. Um den die Trübung verursachenden Stoff zu isoliren und in seinen Eigenschaften näher studiren zu können, wurde 1 Liter stark trüber Würze mit der gleichen Menge Aether, welcher etwa 5 Proc. Alkohol zugesetzt wurden, längere Zeit gut durchgeschüttelt und dann einen Tag ruhig stehen gelassen. Der überstehende klare Aether wurde mittels eines Scheidetrichters abgenommen und abdestillirt. Es hinterblieb dann, als der letzte Theil des Retorteninhaltes in einer Glasschale verdunstet wurde, ein zähes H a r z von aromatischem Geruch und ausserdem zahlreiche kleine, weisse, nadelförmige Krystalle von äusserst bitterm Geschmack, welche jedenfalls identisch sind mit der von L e r m e r „Hopfenbittersäure“ genannten Substanz (vgl. S. 978). Die erwähnte harzige Substanz war im Wasser fast ganz unlöslich, leicht löslich in Kalilauge mit gelber Farbe, woraus sie Salzsäure in Form einer milchigen Trübung fällte. Das Harz löste sich in etwas Alkohol leicht auf und diese Auflösung erlitt durch Wasserzusatz ebenfalls eine milchige Trübung von wieder ausgeschiedenem Harz. Auch beim Erhitzen auf dem Platinblech entwickelte sich ein charakteristischer Harzgeruch. Es kann daher kein Zweifel obwalten, dass die von H a b i c h gegebene Erklärung der Trübung der Würze beim Abkühlen eine unrichtige ist und dass der Name „G l u t i n t r ü b u n g“ durch „H a r z t r ü b u n g“ zu ersetzen ist. Noch mag bemerkt werden, dass auch die nicht mit Hopfen gekochte Würze bei starkem Abkühlen eine schwache Trübung zeigt, was darauf hindeutet, dass auch in der Gerste geringe Mengen von harzähnlichen Stoffen vorkommen.

Zusatz der zur Verwendung gekommenen fremden Stoffe den Zweck hatte, theils saures Bier wieder geniessbar zu machen, theils dem Bier eine dunkle Farbe zu geben und theils um dasselbe zu conserviren, was als eine Täuschung im Verkehr anzusehen ist. Ausserdem wurden auch verschiedene der oft genannten fremden Stoffe von den Brauern in dem Glauben dem Biere zugemischt, es könne dadurch Malz erspart werden. Durch diese Umstände qualificirt sich das Vergehen gegen § 10, Ziff. 1 des Reichsgesetzes, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln und die Uebertretung der Art. 7 und 71 des Malzaufschlags-Gesetzes. Die Höhe der einzelnen Strafen rechtfertigt sich durch den Umstand, dass die verwendeten Surrogate zum Theil einen ekelerregenden Geruch haben und dass, obwohl ein Verstoss gegen § 12, Ziff. 1 des Nahrungsmittelgesetzes (Gesundheitsschädlichkeit) nicht nachgewiesen werden konnte, die Angeklagten es unterliessen, sich darüber, ob und inwieweit die betreffenden Stoffe gesundheitsschädlich sein könnten, vorher bei Sachverständigen zu informiren.

1) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 571.
2) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 361, 401 und 428.
3) Amerikan. Bierbrauer 1884 S. 40.
4) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 197.

Nach W. Teltscher in Breslau (D. R. P. Nr. 25 195) wird zur Herstellung von Champagnerbier lagerreifes, untergähriges und Krausenbier gemischt und auf Flaschen gebracht, mit dem Korke nach unten, unter zeitweiligem Schütteln etwa 14 Tage der Gährung überlassen und nach dieser Zeit nach Art der Champagnerfabrikation von der Hefe befreit.

Untersuchung. Vereinbarungen bayerischer Vertreter der angewandten Chemie über die Untersuchung und Beurtheilung von Bier.

A. *Methoden der Untersuchung.*

Einleitung. Unter Bier ist ein gegohrenes und in Gährung befindliches Getränke zu verstehen, welches aus Gersten- (oder Weizen-) Malz, Hopfen und Wasser bereitet, und das durch Hefe in Gährung versetzt worden ist.

I. Bestimmung des specifischen Gewichtes. Zu dieser, sowie zu allen übrigen Bestimmungen ist das Bier von Kohlensäure möglichst zu befreien, und zwar indem man dasselbe vorerst auf die Messtemperatur von 15° C. bringt, im halbgefüllten Kolben etwas schüttelt und alsdann filtrirt. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes kann mit der Westphal'schen Waage unter Verwendung eines vierten Reiters für die vierte Decimale, oder mit einem eng- und langhalsigen Pyknometer bei der Temperatur von 15° ausgeführt werden.

II. Bestimmung des Extractrestes. 75 Kubikcentim. Bier, deren Gewicht auf der Waage genau festgestellt ist, werden in einem Schälchen oder Bechergläschen auf der Asbestplatte unter Vermeidung des Kochens auf 25 Kubikcentim. abgedampft und nach dem Erkalten genau auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Von der sorgfältig gemischten Flüssigkeit wird das specifische Gewicht wie unter I. genommen. Der Extractgehalt wird aus der von Ostermann berechneten Schultze'schen Tabelle entnommen und als Procent ε (Sch.) angegeben.

III. Alkohol. Der Alkohol wird durch Destillation des Bieres bestimmt. Als Vorlage bedient man sich dabei des langhalsigen Pyknometers für etwa 50 Kubikcentim. mit einer Scale am Halse. Der Raumgehalt des Pyknometers ist für jeden Grad der Scale genau kalibrirt. 75 Kubikcentim. Bier werden in dieses Pyknometer überdestillirt, bis das Destillat in den Hals ungefähr in die Mitte der Scale reicht, dann wird auf 15° temperirt, nach der Baumhauer'schen auf 15° für Wasser berechneten Tabelle abgelesen und gewogen. Der Alkoholgehalt ist nach Gewichtsprocenten anzugeben. $A = D\delta : G$.

Bei stark saueren Bieren ist vor der Destillation nahezu zu neutralisiren.

IV. Ursprünglicher Extractgehalt der Würze. Annähernd wird derselbe erhalten durch Verdoppelung der gefundenen Gewichtsprocente Alkohol und Zuaddirung des gefundenen Extractgehaltes des Bieres. Da dieses Verfahren nicht genau ist, so soll derselbe nach der Formel $\frac{100(\varepsilon + 2,0665A)}{100 + 1,0665A}$ berechnet werden.

V. Wirklicher Vergährungsgrad. Derselbe wird nach der Formel $V_1 = 100\left(1 - \frac{\varepsilon}{e}\right)$ berechnet.

VI. Zuckerbestimmung. Diese ist direkt im entkohlensäuerten Biere nach Soxhlet durch Wägung des reducirten Kupfers zu bestimmen. Für 1,13 Kupfer ist 1 Theil wasserfreie Maltose in Rechnung zu bringen (vgl. S. 751).

VII. Dextrinbestimmung. Den Dextringehalt anzugeben ist nur selten erforderlich, und alsdann nach Sachsse auszuführen (J. 1878. 758).

VIII. Stickstoff. 20 bis 30 Kubikcentim. Bier sind im Hofmeister'schen Schälchen oder auf erwärmtem Quecksilber einzudampfen und der Extractkuchen mit Natronkalk zu verbrennen.

IX. Säurebestimmung. A. Gesammtsäure. 100 Kubikcentim. Bier werden zur vollständigen Entfernung der Kohlensäure kurze Zeit im offenen Becher einer Temperatur von etwa 40° ausgesetzt und alsdann mit Barytwasser ($^1/_5$ bis $^1/_{10}$ normal) bis zur neutralen Reaction titrirt. Letztere wird erkannt, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit auf neutralem Lackmuspapier keine Farbenänderung bewirkt. Die Acidität ist anzugeben als Kubikcentimeter Normal-Alkali, das zur Neutralisation von 100 Grm. Bier nöthig ist, und als Gramm-Procente Milchsäure. Die Bezeichnung Säure oder Säuregrad ist ungenügend.

B. Essigsäure. Normales Bier enthält nur höchst geringe Mengen von Essigsäure. Eine Bestimmung der fixen Säuren aus dem durch wiederholtes Abdampfen erhaltenen Rückstande ist zu verwerfen. Die bei sauer gewordenen Bieren entstandene Essigsäure drückt sich durch Zunahme der Gesammtacidität aus. Im Destillate aus essigsauren Bieren genügt der qualitative Nachweis der Essigsäure. Neutralisirte Biere sind mit etwas Phosphorsäure angesäuert zu destilliren, wozu Weigert's Methode empfohlen werden kann.

X. Asche. 30 bis 50 Kubikcentim. Bier werden in einer geräumigen, tarirten Platinschale eingedampft und vorsichtig eingeäschert. Wenn die Einäscherung recht langsam vor sich geht, schmelzen die Aschebestandtheile nicht zusammen.

XI. Phosphorsäure. Dieselbe ist in der Asche zu bestimmen, zu welchem Zwecke 50 bis 100 Kubikcentim. Bier unter Zusatz von nicht zu viel Aetzbaryt in der Muffel eingeäschert werden. Aus der salpetersauren Lösung der Asche wird die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

XII. Schwefelsäure. Die direkte Bestimmung ist nicht zulässig. Dieselbe ist in der durch Einäschern mit Soda und Salpeter oder mit Aetzbaryt bereiteten Asche auf übliche Weise auszuführen.

XIII. Chlor. Dasselbe ist in der mit Sodazusatz bereiteten Bierasche zu bestimmen.

XIV. Glycerin. 50 Kubikcentim. Bier werden mit etwa 3 Grm. Aetzkalk versetzt, zum Syrup eingedampft, dann mit etwa 10 Grm. grobgepulvertem Marmor oder Seesand vermischt, zur Trockne gebracht. Der ganze Trockenrückstand wird zerrieben in eine Kapsel von Filtrirpapier gebracht, diese in einen Extractionsapparat eingeführt und 6 bis 8 Stunden mit höchstens 50 Kubikcentim. starkem Alkohol extrahirt. Zu dem gewonnenen, schwach gefärbten Auszug wird mindestens das gleiche Volumen wasserfreier Aether hinzugefügt und die Lösung nach einigem Stehen in ein gewogenes Kölbchen abgegossen, oder durch ein kleines Filter filtrirt, mit etwas Alkoholäther nachgewaschen. Nach Abdunstung des Aetheralkohols wird der Rückstand im Trockenschrank bei 100 bis 105° im lose bedeckten Schälchen oder Kölbchen bis zum constanten Gewichtsverlust getrocknet. Bei sehr extractreichen Bieren kann noch der Aschegehalt vom Glycerin bestimmt und in Abzug gebracht werden. Bei etwaigem Zuckergehalt des Glycerins ist derselbe nach Soxhlet zu bestimmen und in Abrechnung zu bringen.

XV. Hopfensurrogate werden nach der Methode von Dragendorff aufgesucht. Auf Pikrinsäure ist nach Fleck zu prüfen. — Die Untersuchung auf Alkaloide im Biere ist in jedem Falle vergleichend durchzuführen, d. h. dieselben Reactionen müssen mit einem reinen Biere wiederholt werden.

XVI. Schwefligsaure Salze (z. B. Monocalciumsulfit). 100 Kubikcentim. Bier werden nach Zusatz von etwas Phosphorsäure abdestillirt und zur Aufnahme des Destillates etwas Jodlösung vorgelegt. Nachdem das erste Drittel abdestillirt ist, wird das von Jod noch gefärbte Destillat mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und mit Baryumchlorid versetzt. Bei Abwesenheit von Schwefeldioxyd im Biere entsteht kein Niederschlag, sondern höchstens eine Trübung.

XVII. Salicylsäure. Der qualitative Nachweis kann nach Ausschüttelung mit Aether oder Chloroform oder Benzin geschehen. Man lässt das Lösungsmittel verdampfen, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft

mit stark verdünntem Eisenchlorid. Zu starkes Ansäuern und zu kräftiges Schütteln der Extractionsprobe ist zu vermeiden. Auch durch Dialyse lässt sich die geringste Menge Salicylsäure noch nachweisen, da dieselbe sehr leicht durch die Membrane durchgeht. — Die sämmtlichen Resultate einer Untersuchung sind in Gewichtsprocenten anzugeben.

B. *Methoden der Beurtheilung.*

1. Ein bestimmtes Verhältniss des Alkohols zum Extractrest in einem vergohrenen Biere zu verlangen, ist ungerecht, da der Brauer nicht für den Vergährunggrad einstehen, bez. denselben innerhalb engerer Grenzen reguliren kann. Auf einen Gewichtstheil Alkohol entfallen in der Regel bei bayerischen Schenk- und Lagerbieren in maximo 2 Gewichtstheile Extractrest, in minimo 1,5 Gewichtstheile; jedoch kann auch ein engeres Verhältniss vorkommen, ohne dass mit Sicherheit auf einen Zusatz von Alkohol oder Stärkezucker (ersterer zum fertigen Biere, letzterer zur Würze) geschlossen werden könnte.

2. Der wirkliche Vergährungsgrad eines Bieres muss mindestens 48 Proc. des ursprünglichen Extractes betragen [1]).

3. Wird eine erhebliche Menge des Malzes durch Stärkezucker und andere stickstoffarme Surrogate ersetzt, so sinkt der Stickstoffgehalt des Bierextractes unter 0,65 Proc.

4. Die Acidität eines Bieres soll 3 Kubikcentim. Normalalkali auf 100 Grm. Bier nicht überschreiten. Biere, deren Acidität unter 1,2 Kubikcentim. Normalalkali für 100 Grm. Bier = 0,108 Grm. Milchsäure beträgt, sind der Neutralisation verdächtig.

Sofern die vorhandene Säure Milchsäure ist, kann auch noch mehr Säure gestattet werden.

5. Der Aschegehalt normaler Biere beträgt nicht mehr als 0,3 Grm. für 100 Grm. Bier.

6. Der Gehalt der Bierextracte an Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor ist ein so ausserordentlich schwankender, dass sichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung eines Bieres aus demselben nicht genommen werden können.

7. Als Maximalgrenze für den normalen Glyceringehalt des Bieres sind 0,25 Grm. für 100 Grm. Bier anzunehmen.

8. Zum Klären der Würzen und Biere sind statthaft:
   a) Filtrirapparate,
   b) gut ausgesottene Haselnuss- oder Buchenspäne,
   c) Hausenblase.

---

1) Holzner (Zeitschr. f. d. ges. Brauwes. 1884. S. 19) hält die untere Grenze zwischen dem erlaubten wirklichen Vergährungsgrad (48) und dem durchschnittlichen 3 bis 4 Monate alter Lagerbiere (56) für zu enge. Dem wirklichen Vergährungsgrad 48 entspricht der scheinbare 59. Bei vielen Schenkbieren wird ein solcher nicht erreicht, insbesondere dann nicht, wenn das Verhältniss der Maltose zur Nicht-Maltose im Malze 1 : 0,6 oder mehr als 0,6 beträgt. Schon bei dem Verhältnisse 1 : 0,56 klagen die Brauer über niedrige Vergährung.

Wenn der wirkliche Vergährungsgrad 48 ist, d. h. wenn 48 von 100 Gewichtstheilen Extract (e) vergohren sind, so beträgt der Extractrest $\varepsilon = 0{,}52\,e$ und der Alkohol (abgerundet) $A = 0{,}24\,e$. Das Verhältniss von $A : \varepsilon$ ist dann

$$A : \varepsilon = 0{,}24 : 0{,}52 \text{ somit}$$
$$A : \varepsilon = 1 : 2{,}16.$$

Während nun in Nr. 1 der Beurtheilungsmethoden gesagt ist, dass es ungerecht ist, ein bestimmtes Verhältniss des Alkohols zum Extractrest zu verlangen, ist hier eine unüberschreitbare Zahl (2,16) festgestellt. Holzner verkennt hierbei nicht, dass durch Feststellung einer unteren Grenze noch nicht gefordert ist, dass das Verhältniss ein ganz bestimmtes sei.

9. Als Conservirungsmittel des Bieres dürfen angewendet werden:
   a) Kohlensäure,
   b) Pasteurisiren,
   c) Salicylsäure,

letztere jedoch nur für Exportbiere, welche nach Ländern geschickt werden, in welchen ein Gehalt an Salicylsäure im Biere nicht verboten ist.

Vorstehende Methoden der Beurtheilung finden auch auf importirte Biere Anwendung.

C. *Administrative Bemerkungen.*

Es ist unumgänglich nothwendig, dass das zur Untersuchung entnommene Bier in einer dunkeln Glasflasche und wohlverkorkt eingereicht werde. Steinkrüge und sonstige Gefässe sind vollkommen auszuschliessen. Die Bierproben sind vor Licht geschützt und bei niederer Temperatur aufzubewahren. In der Regel soll die Untersuchung sofort vorgenommen werden.

Holzner[1]) macht ferner sehr beachtenswerthe Vorschläge in Bezug auf Bieruntersuchungen für polizeiliche und strafrechtliche Zwecke. In Bezug auf Conservirungsmittel ist die bisherige Auslegung des § 10 und § 12 des Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879 sowie der Art. 7 des bayerischen Malzaufschlaggesetzes für die deutsche und bayerische Brauindustrie sehr nachtheilig. Die Amerikaner, Engländer, Russen u. A. wenden für die Conservirung der Exportbiere Salicylsäure und unterschwefligsauren Kalk mit bestem Erfolge an. Die Auszeichnungen, welche gewisse Brauer gelegentlich der Ausstellungen in Sydney und Melbourne erhielten, verdanken sie nebst anderem dem Zusatze von Salicylsäure. Während wir Deutschen in Idealismus schwärmen, entreissen uns die Amerikaner den überseeischen Markt. Und warum sollen wir zu Gunsten der Länder, die von uns Bier beziehen, strenger sein, als es diese gegen sich selbst sind? (vgl. J. 1877. 451). Wenn die Untersuchung ergibt, dass ein Zusatz von 0,05 Grm. Salicylsäure im Liter Bier unschädlich ist, so muss die Anwendung solcher Mengen, welche das erlaubte Maximum nicht überschreiten, mit Rücksicht auf die Biertransporte während der heissen Jahreszeit gestattet werden. — Die Bierspritze ist ein infames Werkzeug und sollte verboten werden. — Es werden dann folgende Vorschläge gemacht:

Verordnung, die Herstellung von Bier betreffend.

§ 1. Unter „Bier“ ist ein wässeriger Auszug aus Malz und Hopfen zu verstehen, der durch Hefe in Gährung versetzt worden ist und sich in langsamer Nachgährung befindet.

§ 2. Je nach der Art der Hauptgährung heisst das Bier obergährig (Weissbier) oder untergährig (Braunbier).

§ 3. Als Rohmaterialien zur Herstellung beider Biersorten dürfen nur Malz (also auch Farbmalz), natürliches oder geklärtes Wasser ohne fremdartige Zusätze, Hopfen und Hefe ohne fremdartige Zusätze verwendet werden. — Zur Erzeugung von Braunbier darf nur aus Gerste erzeugtes Malz in Verwendung kommen.

Fremdartige Zusätze zu diesen Rohmaterialien sind nur nach Maassgabe der folgenden Bestimmungen statthaft, oder wenn sie durch eine später königl. Verordnung gestattet werden.

---

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 57.

§ 4. Zum Klären (der Würze und) des Bieres dürfen in Anwendung kommen:

a) Filtrirapparate, b) gut ausgesottene Haselnuss- und Buchenspäne, c) Hausenblase, d) das Aufkräusen sowohl zur Klärung als zur Wiederbelebung alter jedoch unverdorbener Biere.

§ 5. Das Feilbieten verbotener Substanzen, ebenso das Feilbieten erlaubter Conservirungsmittel zu anderen als den erlaubten Zwecken ist strafbar.

§ 6. Die Verwendung von geschwefeltem Hopfen wird nicht beanstandet.

§ 7. Als Conservirungsmittel sind statthaft: a) Kohlensäure, b) das Pasteurisiren, c) die herkömmliche Zugabe von Rohrzucker zu obergährigem Biere beim Abziehen, d) die Salicylsäure; letztere jedoch nur für Exportbiere, welche nach Ländern versendet werden, in welchen ein Gehalt an Salicylsäure im Biere nicht verboten ist.

§ 8. Die Abgabe von Exportbier, welches nicht nach den Vorschriften der importirenden Länder hergestellt ist, wird ebenso bestraft, wie das Feilhalten verbotener Biere im Inlande. Desgleichen ist strafbar die Verschrotung solcher Biere in den bezeichneten Ländern durch Agenten mit Wissen des Brauers.

§ 9. Es ist verboten, ausserbayerische Biere, welche anders als nach obigen Vorschriften hergestellt, geklärt oder conservirt sind, in Bayern in den Handel zu bringen. Strafbar sind in diesem Falle die bayerischen Agenten, Händler und Wirthe, welche verbotene Biere in den Handel bringen.

§. 10. Biere unter falschem Namen im Inlande oder nach dem Auslande in den Handel zu bringen, ist verboten.

§ 11. Der Verschleiss nicht schenkreifer Biere ist untersagt.

§ 12. Das Verschneiden (Vermischen) eines nicht verdorbenen alten mit schenkreifem, unverdorbenen neuen Biere ist unter der Bedingung gestattet, dass der Gast, der ausdrücklich unvermischtes altes Bier verlangt, von der etwa stattgefundenen Verschneidung in Kenntniss gesetzt wird.

§ 13. Das Vermischen des Bieres mit Wasser oder Nachbier beim oder nach dem Abfassen wird als Fälschung betrachtet, ebenso das Verschweigen der vorhergegangenen Verschneidung, wenn unvermischtes Bier verlangt wird. Die Brauer sind bei Vermeidung der Bestrafung verpflichtet, den Wirthen es anzuzeigen, wenn sie verschnittenes Bier liefern. Wenn ein Brauer aus einem Lagerfass mehr als fünf von tausend Litern aushebt und dann mit Wasser nachfüllt, so wird auf Umgehung des Verbotes erkannt.

§ 14. Ein Bier, in welchem Essigsäuregährung oder Fäulniss eingetreten ist, darf nicht in den Handel gebracht werden.

§ 15. Es ist verboten, Bierreste oder Tropfbier zuzumischen, oder für sich als Fass- oder Flaschenbier an Consumenten abzugeben.

§ 16. Die Anwendung von Bierspritzen ist verboten.

§ 17. Die Vorschriften über die Benutzung von Bierdruckapparaten, bez. die Vorschriften über deren Reinhaltung und über die Ueberwachung des Vollzuges dieser Vorschriften erfolgen durch die Kreisregierungen.

§ 18. Uebertretungen der §§ . . . werden mit . . ., Vergehen gegen die §§ . . . nach dem Gesetze vom 14. Mai 1879, den Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln betreffend, bestraft.

Instruktion, die Entnahme von Bierproben behufs Untersuchung aus sanitären Gründen betreffend.

Vor allem ist zu beachten, dass das Bier stickstoffhaltige Substanzen, Dextrin, Zucker und andere Stoffe enthält, welche sich leicht und schnell verändern, wodurch auch das Bier bald sich ändert und verdirbt. Wenn daher die Polizeiorgane aus eigener Veranlassung oder infolge Auftrages eine Bierprobe zur Einsendung an die Untersuchungsstationen entnehmen, so muss rasch und mit Vorsicht gehandelt werden. Die Probenahme muss entweder durch einen Polizeibeamten oder durch ein Gemeindeausschuss-Mitglied, in letzterem Falle in Gegenwart eines unbetheiligten Zeugen, geschehen.



Als Probequantum sind, soferne die vorgefundene Biermenge ausreicht, ungefähr 4 Liter in vier bisher nicht gebrauchten dunklen Glasflaschen zu nehmen. Diese müssen unmittelbar vor der Probenahme mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und mit kaltem Wasser nachgespült werden. Die Füllung muss so weit stattfinden, dass die Flaschen nahezu voll sind. Die Korke müssen fest schliessen und mit Siegellack (und Dienstsiegel) luftdicht verklebt werden. Sind frische dunkle Flaschen nicht vorhanden oder schnell zu beschaffen, so können gut gereinigte Weinflaschen oder andere (helle) Flaschen, welche nie etwas anderes als Wein oder Mineralwasser enthielten, nach vorgenommener Reinigung mit kochendem, dann mit kaltem Wasser verwendet werden.

Eine der amtlich verschlossenen Flaschen wird dem Brauer, Händler oder Wirthe zurückgelassen. Die anderen drei Flaschen sind in Stroh verpackt sofort mittels Eilboten direkt oder als Eilsendung durch die Post an die Untersuchungsstation einzusenden. — Als Eilboten dürfen nur Polizeiorgane (Gemeindediener) oder Angehörige der Gemeinde-Ausschüsse verwendet werden. Dieselben sind ausdrücklich aufzufordern, die Sendung gleich nach der Ankunft zu übergeben. Auf Verlangen des Brauers u. s. w. können, wenn dieser die nöthigen Geschirre bereit stellt, bis vier amtlich verschlossene Flaschen zurückgelassen werden. Diese Flaschen können vorher mit beliebigen Flüssigkeiten gefüllt gewesen sein, aber sie müssen auf jeden Fall in Gegenwart des Beamten mit reinem siedenden Wasser gut gewaschen und mit kaltem Wasser nachgespült werden.

Die Verleitgabe von Bierresten oder Tropfbier für sich oder deren Zumischung wird entweder durch Polizeiorgane oder andere Zeugen oder durch die Analyse festgestellt.

Ueber den Hergang ist binnen 24 Stunden an die Staatsanwaltschaft des Landgerichtes genauer Bericht zu erstatten. In demselben muss constatirt werden:

1. wer bei der Entnahme der Probe zugegen war, 2. zu welcher Stunde diese stattgefunden hat, 3. welche und wie viele Flaschen für die Proben verwendet worden sind, 4. wie die Flaschen gereinigt, gefüllt und verschlossen worden sind, 5. wann und wie die Uebersendung an die Untersuchungsstation geschehen ist, 6. die Temperatur des Aufbewahrungsortes (Kellers) und des Schanklokales, in dem sich das angezapfte Fässchen befindet, 7. die allgemeine Angabe, ob Keller, Schanklokale und Geschirre reinlich gehalten werden, ob im Keller und Schanklokal rohes Fleisch, faules Gemüse u. dergl. aufbewahrt wird (den Keller deshalb zu durchsuchen, ist nicht gestattet), 8. ob der Wirth den Brauer beschuldigt, schlechtes Bier geliefert zu haben.

Die Bestimmung der Temperaturen muss mit Normalthermometern, die von der Aichkommission geprüft sind, geschehen. Zu diesem Zwecke haben die Bezirksämter und Magistrate der unmittelbaren Städte mindestens zwei solche Instrumente vorräthig zu halten.

Instruktion für die Lebensmittel-Untersuchungsstationen, Bieranalysen betreffend.

In Laboratorien, welchen die Untersuchung von Lebensmitteln anvertraut ist (vgl. J. 1882. 937), muss (Sonntage und Festtage ausgenommen) wenigstens von 9 bis 12 Uhr, dann von 3 bis 5 Uhr der Vorstand oder einer der eidlich verpflichteten Assistenten zugegen sein. Auf keinen Fall dürfen der Vorstand und sämmtliche Assistenten gleichzeitig vom Stationsorte abwesend sein. Wird Bier zur Untersuchung eingesendet, so muss der Hausmeister oder Laboratoriumsdiener u. dergl. dem anwesenden Chemiker sofort Anzeige erstatten. Erfolgt die Uebergabe zur Nachtzeit, so muss das Bier im Keller aufbewahrt und der Chemiker am folgenden Tage längstens bis 7 Uhr morgens benachrichtigt werden. Die Entgegennahme und Untersuchung eines Bieres von einem Orte, der ausserhalb des Bezirkes der Untersuchungsstation liegt, darf nicht verweigert werden.

Bei der Einlieferung zu untersuchender Biere ist zu constatiren: 1. die

Person, welche die Lieferung überbrachte, 2. die Stunde der Einlieferung, 3. die Zahl der übergebenen Flaschen, 4. die Verpackung, 5. die Verkorkung und Versiegelung, 6. ob der Verschluss das „Austreiben" verhindert hat.

Wenn zwei oder mehr Flaschen eingeliefert wurden, so wird die eine, sobald als es geschehen kann, geöffnet und langsam (unter thunlichster Vermeidung des Gurgelns) halb entleert. Sodann wird, ohne jene niederzustellen, ein Becherglas von etwa 6 Centim. Durchmesser bei aufliegendem Flaschenhalse so lange gefüllt, bis die Flasche auf ungefähr $^1/_{10}$ des Inhaltes entleert ist. Der Rest wird in ein anderes Glas geschüttet. Das Bier im (zweiten) Becherglase dient zur Vorprüfung, d. h. zur Prüfung des Glanzes, der Reinheit und (unter Berücksichtigung der Temperatur) des Schaumes und Geschmackes. Der Rest im dritten Glase gestattet, die Hefe beiläufig zu schätzen.

Zeigt sich eine starke Trübung, so wird eine zweite Flasche, nachdem sie 24 Stunden in einen guten Keller gelegt worden ist, in der gleichen Weise vorsichtig entleert und die Trübung nochmals geschätzt.

Die Analyse zerfällt in zwei Theile: 1. die Bestimmung des specifischen Gewichtes, des Gehaltes an Extract, Alkohol, Zucker und Säure; 2. die Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, Asche, Alkalien, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, und die Prüfung auf fremdartige Zusätze. Der erste Theil der Analyse muss binnen 24 Stunden nach der Einlieferung des zu untersuchenden Bieres vorgenommen werden, während der zweite Theil auch später ausgeführt werden darf.

Wenn nur eine einzige Flasche zur Untersuchung übergeben wird, muss die Vorprüfung und die Analyse unmittelbar nach einander und zwar mindestens 24 Stunden nach der Einlieferung gemacht werden.

Nach der halymetrischen Methode beruht die quantitative Bestimmung der wesentlichen Bestandtheile des Bieres: Alkohol, Extract, Kohlensäure und Wasser, hauptsächlich auf der Eigenschaft des Kochsalzes, sich bei jeder Temperatur zwischen 0° und 100° in einer gleich grossen Menge reinen Wassers aufzulösen. Zur Bestimmung der Kohlensäure soll eine abgewogene Menge Bier mit dem hinzugeschütteten Kochsalze $^1/_4$ Stunde lang geschwenkt werden; die bei nachheriger Wägung sich ergebende Gewichtsdifferenz zeigt den Kohlensäuregehalt des Bieres an. Da die Berechnung des Alkoholes und der übrigen Bestandtheile von dieser Kohlensäurebestimmung beeinflusst wird, so hat Kleinert[1] entsprechende Versuche ausgeführt, welche zeigen, dass die verschiedenen Biersorten auch sehr verschieden lange Zeit des Schüttelns erfordern. Berücksichtigt man ferner, dass ein und dieselbe Biersorte, mit Kochsalz geschüttelt, in derselben Zeit keineswegs immer den gleichen Verlust erleidet, dass die zu ermittelnden Zahlenwerthe auch von der Beschaffenheit des zum Schütteln verwendeten Kochsalzes, von seinem Korne und Trockenheitszustande abhängig sind und welche Schwierigkeiten das Ablesen der ungelösten Salzmenge im Halymeter zuweilen bereitet, so wird man sich der Ansicht kaum verschliessen können, dass die halymetrische Methode, so sinnreich sie auf den ersten Blick erscheint, dennoch derjenigen Zuverlässigkeit ermangelt, welche man von analytischen Methoden im Allgemeinen fordert; sie hat einen mehr historischen, als praktischen Werth.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1883 S. 505.

C. G. Zetterlund[1]) hat die auf der Ausstellung in Amsterdam ausgestellten Biere untersucht. Da die Biere bis zur Untersuchung den ungünstigsten Verhältnissen ausgesetzt, also wohl nicht mehr normal waren, so mag auf die mitgetheilten Analysen verwiesen werden.

Zur Nachweisung von Salicylsäure im Bier empfiehlt G. Heinzelmann[2]) folgendes Verfahren. 50 Kubikcentim. der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 5 Tropfen Schwefelsäure angesäuert, 4 bis 5 mal mit etwa 50 Kubikcentim. Aether ausgeschüttelt und der Aether in einem Destillirkolben, in welchem sich 1,0 Kubikcentim. Normalnatron befindet, unter tüchtigem Schütteln vereinigt. Der Aether wird aus einem Wasserbade unter Vermeidung des Ueberspritzens abdestillirt, der im Kolben verbleibende Rückstand mit Wasser in ein Porzellanschälchen gespült und zur vollständigen Trockne auf dem Dampfbade verdunstet. In 5 bis 7 Tropfen Schwefelsäure löst man nun den Inhalt der Schale durch Reiben mit einem kleinen Pistill auf und zieht daraus mit kleinen Mengen Benzin unter fortwährendem Rühren mit dem Pistill die Salicylsäure aus. Diese Benzinauszüge füllt man in ein 50 Kubikcentim.-Kölbchen bis zur Marke und schüttelt gut durch. 10 Kubikcentim. davon werden in ein 15 Millim. weites Probirrohr abgemessen, dazu 10 Kubikcentim. destillirtes Wasser, 1 bis 3 Tropfen sehr verdünntes Eisenchlorid hinzugefügt und geschüttelt, wodurch das Wasser die charakteristische Violettfärbung annimmt, die, je dunkler desto mehr und je heller desto weniger Salicylsäure anzeigt. — Zur quantitativen Feststellung dienen nun gleich weite Vergleichsröhren, in welchen sich 0,5 bis 10 Kubikcentim. einer Salicylsäurelösung von 0,1 Grm. in 1 Liter Wasser befinden, die auf 10 Kubikcentim. mit Wasser verdünnt und mit Eisenchlorid gefärbt sind. Ist mehr Salicylsäure als 0,1 Grm. vorhanden, so verwendet man entweder 25 Kubikcentim. der Flüssigkeit zur Untersuchung oder eine grössere Menge Benzin zum Ausziehen des Rückstandes und eine kleinere Menge davon zum Schütteln mit Wasser und Eisenchlorid, oder man verdünnt auch wohl das gefärbte Wasser, bis es einer der Farbtypen entspricht, was man natürlich bei der Berechnung berücksichtigen muss.

F. Reim[3]) erörtert eingehend die Beziehungen der Malzextractausbeuten, erhalten nach der Proportionalitäts- und nach der 2-Filtratsmethode, und gelangt zu folgenden Schlüssen: Zwischen den Angaben der Malzextractmengen aus ein und demselben Malze bestehen Differenzen, je nachdem das Malz nach der 2-Filtratsmethode, oder nach der Proportionalitätsmethode auf seine Ergiebigkeit geprüft wurde. — Die 2-Filtratsmethode gibt immer die niedrigsten Zahlen, die Proportionalitätsmethode immer höhere Werthe für die Extractausbeute aus einem Malze. Die nach der Proportionalitäts-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 186.
2) Wochenschrift f. Brauerei 1884 S. 725.
3) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 45 und 123.

methode erhaltenen Angaben fallen um so höher aus, je geringer die der Berechnung zu Grunde gelegte Maischwassermenge (uncorrigirt) ist. — Zwischen den Angaben der nach den 2 Methoden erhaltenen Resultaten bestehen höchstens Unterschiede von etwa 2,35 Th., oder wenn man nach der 2-Filtratsmethode 100 Th. Extract findet, ergibt die Proportionalitätsmethode beim Maischen mit 200 Grm. Wasser 103,18 Th. Extract. — Die nach der 2-Filtratsmethode gefundenen Werthe sind die richtigen Ausdrücke für die aus den Malzsorten erhaltbaren Extractmengen. — Die Ursache der Differenz in den Resultaten nach der 2-Filtrats- und nach der Proportionalitätsmethode liegt nicht in den Angaben der Schultze-Ostermann'schen Tabelle, sondern einzig und allein in der unrichtig angenommenen Maischwassermenge. Die gewöhnlich angenommene Maischwassermenge (zugewogenes Wasser + Wasser im Malz) ist zu gross. Das in Abzug zu bringende Wasser setzt sich zusammen aus jener Wassermenge, welches zur Umwandlung der Extractbildner in Extract nöthig ist, und aus jenem, welches von den Bestandtheilen der Treber zurückgehalten wird, ohne in Form von Würze aufzutreten. Die richtige Maischwassermenge lässt sich vorläufig nicht auf Grund stöchiometrischer Rechnung finden. Da die Resultate nach der Proportionalitätsmethode nicht die richtigen Extractausbeuten darstellen, können dieselben auch nicht zur Vergleichung der Unterschiede der Ausbeuten zwischen Laboratoriumsversuch und Ausbeute im Grossen dienen.

Nach A. Ott[1]) rührt die saure Reaction eines normalen Bieres nicht, wie man bis jetzt angenommen hat, vornehmlich von freier Milchsäure und etwas Essigsäure her, sondern hauptsächlich von primären Phosphaten und nur zum geringeren Theile von freien Säuren (Milchsäure, Essigsäure und vielleicht auch Phosphorsäure); erst in „saurem" Bier ist freie Säure (Essigsäure) in grösserer Menge vorhanden. (Die saure Reaction von Wein ist ebenfalls zum Theil durch die Gegenwart primärer Phosphate bedingt.) Normale Malzwürzen enthalten wahrscheinlich gar keine freie Säure, ebenso kalt bereitete Malzauszüge. Die Acidität von saurem Hefegut rührt zum grösseren Theile von freier Säure (Milchsäure) und zum geringeren Theile von primären Phosphaten her. Die Bestimmung der Acidität vorstehender Flüssigkeiten unter Anwendung von violettem (neutralem) Lackmuspapier ist zu verwerfen; diese Bestimmung gibt z. B. keinen Aufschluss über die normale bez. abnorme Beschaffenheit eines Bieres. Einen solchen Aufschluss erhält man aber, wenigstens in ziemlich befriedigendem Maasse, wenn man statt des „neutralen" sorgfältig bereitetes rothes und blaues Lackmuspapier zugleich (bezw. nach einander) anwendet und die Mengen Normalnatronlauge ermittelt, welche zugesetzt werden müssen, bis das Bier zunächst auf dem rothen und alsdann auf dem blauen Papiere neutrale Reaction zeigt. Die zuerst gebrauchte Menge Natron-

1) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1884 S. 321.

lauge gibt Aufschluss darüber, ob das Bier viel oder wenig „freie Säure“ enthält, die zuletzt gebrauchte aber darüber, ob das Bier viel oder wenig Phosphate enthält.

Statistik.

Bestand der Bier- und Essigbrauereien im Deutschen Reichssteuergebiete (J. 1883. 928).

Etatsjahre (1. April)	Gesammtzahl der am Schlusse des Jahres vorhandenen Brauereien	Im Laufe des Jahres sind im Betriebe gewesen: gewerbliche Bierbrauereien	nicht gewerbliche Bierbrauereien	zusammen	Von den im Betriebe gewesenen Bierbrauereien haben vorwiegend bereitet: obergähriges Bier, gewerbliche	obergähriges Bier, nicht gewerbliche	untergähriges Bier, gewerbliche	untergähriges Bier, nicht gewerbliche	Zahl der Haushalte, in denen Bereitung steuerfreien Haustrunkes stattfand	Zahl der besteuerten Essigbrauereien
1877/78	12 991	10 281	1905	12 186	6927	1905	3354	—	37 865	33
1878/79	12 742	10 117	1750	11 867	6779	1750	3338	—	37 537	37
1879/80	12 943	10 457	1187	11 644	7184	1186	3273	1	37 778	34
1880/81	12 789	10 374	1190	11 564	7142	1189	3232	1	37 737	33
1881/82	12 160	10 068	1198	11 266	6808	1197	3260	1	37 470	23
1882/83	11 863	9 797	1124	10 921	6571	1111	3238	1	36 601	24

Während somit die Herstellung untergähriger Biere zunimmt, geht die des obergährigen Bieres allmählich zurück. Im Reichssteuergebiete bildet sich die Brauerei allmählich zur Grossindustrie aus (vgl. J. 1881. 802).

Vergleichende Zusammenstellung der Biergewinnung und der Bruttoerträge an Brausteuer im Zollgebiet des Deutschen Reichs (vgl. J. 1882. 871).

Etats-jahre	Mengen des producirten Bieres										Brutto-Erträge an Brausteuer
	Verwaltungs-Bezirke					Zusammen	Auf eine active Brauerei kommen in				
	Reichssteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsass-Lothringen		dem Reichssteuergebiete	Bayern	Württemberg	Elsass-Lothringen	
	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Mark
1877/78	20 360 491	12 205 377	3 801 519	1 098 500	803 136	38 269 023	1671	1801	490	3333	47 657 693
1878/79	20 371 925	12 122 483	3 067 305	1 085 020	787 905	37 434 638	1717	1719	415	3441	46 727 201
1879/80	19 984 613	12 152 532	3 172 634	1 085 655	788 542	37 183 976	1716	1704	406	3509	47 143 760
1880/81	21 136 031	11 826 764	3 396 292	1 155 450	982 659	38 497 196	1828	1655	446	4426	59 372 642
1881/82	21 315 982	12 341 574	3 247 711	1 188 843	941 363	39 035 473	1892	1732	405	4358	63 294 975
1882/83	22 113 180	12 112 567	3 041 857	1 167 213	815 631	39 250 448	2025	1701	390	3759	62 317 208

Verbrauch steuerpflichtiger Materialien zur Biergewinnung im Reichssteuergebiet.

Etats-jahre	Verbrauch an steuerpflichtigen Braustoffen						Gesammt-Bier-Gewinnung	Unter 100 Hektol. der erzeugten Biermenge waren		Zu 1 Hektol. Bier aller Sorten wurden durchschnittlich neben einander verwendet	
	Getreide		Malzsurrogate								
	im Ganzen	Hierunter geschrotenes Gerstenmalz	im Ganzen	Hierunter Reis	Hierunter Zucker aller Art	Hierunter Syrup aller Art		obergähriges Bier	untergähriges Bier	Getreide-Malz und Reis	Malz-surrogate
	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	100 Kilgr.	Hektol.	Hektol.	Hektol.	Kilogrm.	Kilogrm.
1877/78	4 157 193	4 006 108	25 946	5498	15 763	2258	20 360 491	40	60	20,4	0,13
1878/79	4 156 896	4 006 421	21 702	3035	13 928	2113	20 371 925	39	61	20,4	0,09
1879/80	4 074 484	3 928 764	18 168	2678	11 393	1757	19 984 613	40	60	20,4	0,08
1880/81	4 307 944	4 154 597	21 387	3037	13 795	1669	21 136 031	38	62	20,4	0,09
1881/82	4 300 995	4 156 045	22 823	3080	14 972	1695	21 315 982	37	63	20,2	0,09
1882/83	4 469 280	4 328 286	22 611	3755	13 591	1598	22 113 180	36	64	20,2	0,09

Bier-Ausfuhr Deutschlands
Doppel-Centner (100 Kilogrm.):

Nach	1877	1878	1879	1880	1881	1882	1883
Dänemark . .	244	439	4 310	1802	1565	3890	3 732
Ostsee . . .	9 646	8 924	9 839	—	—	—	—
Russland . .	207	214	104	206	543	741	951
Oesterreich . .	8 907	6 920	9 076	6 681	5 329	7 813	13 654
Schweiz . . .	116 614	116 671	111 501	75 807	90 671	91 804	77 815
Frankreich . .	790 960	880 847	767 520	468 316	539 202	531 868	545 443
Belgien . . .	64 043	249 649	241 918	64 049	67 958	88 955	104 228
Niederlande .	39 103	76 765	67 278	16 764	26 743	40 496	42 587
Nordsee . . .	128	48	52	—	—	—	—
Bremen . . .	58 559	64 973	75 958	52 887	52 238	59 602	64 590
Hamburg . .	228 660	243 041	312 142	336 459	365 666	380 547	395 846
Preuss. Zollausschlüsse . .	361 133	365 298	278 900	7 398	14 320	12 028	8 070
Oldenburg. Zollausschlüsse .	4 305	3 340	3 802				
Norwegen . .	—	—	—	248	150	193	110
Schweden . .	—	—	—	185	128	524	466
Grossbritannien	—	—	—	12 539	22 574	25 165	23 193
Italien . . .	—	—	—	2 412	2 439	4 057	6 476
Vereinigte Staaten	—	—	—	788	2 426	2 214	2 573
Uebrige Länder	—	—	—	19 067	25 474	25 512	42 150

Der Deutsche Brauerbund führt in einer Eingabe an den deutschen Reichstag gegen die Kornzölle Folgendes aus: Die Brauerei-Industrie ist mit dem Bezug eines Theiles ihres Rohmateriales, und zwar wesentlich bezüglich der Qualität desselben, unbedingt auf das Ausland angewiesen. Nach dem eigenen Zeugnisse der einheimischen Landwirthe tragen nicht nur ungünstige Witterungsverhältnisse, sondern auch die starken künstlichen Düngungen und Kulturarten dazu bei, die Produktion feinster Gerste einzuschränken und ihre Beschaffenheit überhaupt in nachtheiliger Weise zu beeinflussen. Die Belastung, welche der Brauindustrie durch Erhöhung des Gersten- und Malzzolles auferlegt wird, und auf die Consumenten nicht abgewälzt werden kann, wird nicht nur eine Reduction und finanzielle Schädigung der Brauereien, sowie eine Einschränkung des Bier-Exportes zur Folge haben, sondern auch zahlreiche Nebengewerbe und die Landwirthschaft selbst in Mitleidenschaft ziehen [1]).

1) Vgl. Wochenschrift f. Brauerei 1885 S. 81.

Bierproduktion in den verschiedenen Ländern des Continents und in Nordamerika.

	Bier-Produktion		Verbrauch absolut	Verbrauch a. d. Kopf
		Hektol.	Hektol.	Liter
Grossbritannien . .	1881	44 774 900	44 384 540	126,2
Deutsches Reich . .	1882/83	39 250 000	38 400 000	84,7
Oesterreich-Ungarn .	1881/82	12 191 400	11 876 560	30,9
Belgien	1882	9 281 700	9 347 570	166,0
Frankreich	1882	8 305 700	9 193 430	23,0
Russland	1882	7 200 000	7 206 000(?)	8,8(?)
Dänemark	1881/82	1 800 000(?)	1 600 000(?)	81,0(?)
Niederlande . . .	1880	1 741 000	1 741 000	42,0
Schweden	1881/82	1 700 000	1 700 000	37,0
Schweiz	1881/82	1 073 000	1 012 100	35,5
Norwegen	1881/82	700 000	620 000†)	34,3
Italien	1881	127 400	180 000	0,6
Diese europäischen Staaten		128 145 100	127 261 200	—
Ver. Staaten v. Amerika	1882	19 867 860	19 902 000	—

Anm. In Oesterreich-Ungarn, England und Italien besteht die Würze- oder Gradsteuer, in Frankreich, Elsass-Lothringen und Baden besteht die Kesselsteuer, in Deutschland (ausser Baden) die Malzsteuer, in Belgien, Russland und Holland die Maischraumsteuer, in Nordamerika und Griechenland die Produktensteuer, in Norwegen die Gerstesteuer.

Auch in **Frankreich** ist die Biererzeugung im Steigen begriffen: Erzeugung, Ein- und Ausfuhr betrugen Hektoliter:

		Erzeugung starken Bieres	Erzeugung schwachen Bieres	Zusammen	Einfuhr	Ausfuhr
Durchschnitt	1830—39	2 792 164	685 544	3 477 708	1 771	6 151
„	1840—49	3 360 515	941 968	4 302 387	4 971	8 193
„	1850—59	4 207 640	1 386 631	5 593 871	11 431	17 239
„	1860—69	5 270 032	1 952 200	7 222 232	47 903	29 082
„	1870—79	4 555 773	2 689 084	7 444 857	248 201	26 859
„	1880	4 936 795	3 290 246	8 227 005	378 752	29 267
„	1881	—	—	8 625 000	413 684	26 602
„	1882	4 931 581	3 374 014	8 305 595	414 703	26 976
„	1883	5 094 185	3 626 281	8 619 466	413 923	26 125

D. *Spiritus*.

Reinke[1]) untersuchte einige **Maischmaterialien**. „Sirop de Sorgho" enthielt 58,0 bis 64,6 Proc. Extract. Der Dextrosewerth betrug 44,46 bis 47,96 Proc. 1 Kilogrm. lieferte 26,3 bis 29 Liter-Proc. bei dem Gährungsversuche.

Indische Frucht (Ficus-Art):

Wasser	Extract	Zucker
Proc.	Proc.	Proc.
19,99	71,84	58,08

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 903.

1 Kilogrm. derselben lieferte beim Gährversuche 32,4 Liter-Proc.

	Wasser	Asche	Proteïn	Stärke	1 Kilogrm. lieferte Lit.-Proc.
Tapioca	12,7	0,78	1,15	75,0	37,1
Farina de Mandiocca .	12,03	1,41	0,70	75,00	37,4

Ein mangelhaft verzuckerter, russischer Stärkesyrup enthielt bei 81,3 Proc. Extract nur 34,18 Proc. Dextrose. 1 Kilogrm. lieferte nur 17,5 Liter-Proc., da die Verzuckerungs-Versuche und Gährungs-Versuche mangelhaft ausfielen.

Johannisbrodrückstände:

Wasser Proc.	Zucker Proc.
62,64	3,44

Fruchtwasser von Kartoffeln, eingedampft, enthielt 34,14 Proc. absolute Trockensubstanz. Von dieser waren 27,92 Proc. in Wasser löslich. Die absolute Trockensubstanz enthielt:

Faser 0,27 Proc. Lösliches in Aether 1,74 Proc. Gesammt-Asche 27,71 Proc.

Gesammt-Phosphorsäure	2,615 Proc.
Lösliche „	0,588
Gesammt-Stickstoff	7,227
Löslichen „	1,248

Vom Fruchtwasser befreite, abgepresste Kartoffeln enthielten Procent:

Wasser	Asche	Fett	Faser	Proteïn	Stärke	andere Stickstoff-freie Stoffe
16,7	1,5	0,3	3,2	2,7	70,3	5,3

Goslich[1]) beschreibt die in Biesdorf seit 3 Jahren mit bestem Erfolge verwendete Dampfeinströmung im Dämpfer, wodurch eine drehende Bewegung der Masse erzeugt wird. Der Dampf soll sich an den schrägen Wandungen des Konus schraubenförmig nach oben bewegen. Zu dem Zwecke müssen die Einströmungsrohre, wie aus Fig. 268 (S. 1014) zu ersehen ist, kurz umgebogen und etwas nach oben gerichtet sein (vgl. J. 1882. 879).

Nach W. Lawrence in London (*D. R. P. Nr. 25355) geschieht die Zerkleinerung der Maische durch eine Reihe von abwechselnd auf einander folgenden kreisförmig angeordneten Pumpen und Injectoren (Fig. 269 S. 1014), welch' letztere in ihrem Inneren einen mittleren Kern *b* und einen durch ein Zahnrädchen *c* verschiebbaren Kegel b_1 besitzen, zu dem Zwecke, die mit Dampf gemischte Maische in einem ringförmigen Strahle austreten zu lassen.

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. *918.

F. Rath in Neuhaldensleben (*D. R. P. Nr. 25786) hat bei seinem Maisch- und Zerkleinerungsapparate den oben offenen trogartigen Bottich an seinem einen Ende zur Aufnahme eines Schöpf- und Maischrades erweitert. Ueber der cannelirten Walze befinden sich zur Zerkleinerung des eingeführten Maischgutes stellbare Klingen. Das Schöpfrad führt dasselbe aus dem Maischraume durch die Rinne in den Trog ein; am entgegengesetzten Ende des letzteren befindet sich eine durch einen Schieber regulirbare Abflussöffnung, aus welcher die Masse zerkleinert dem im Bottich enthaltenen Bestande wieder zugeführt wird [1]). — R. Pzillas in Brieg (*D. R. P. Nr. 26539) construirte einen Vormaischbottich.

F. Lankow in Sobbowitz, Westpreussen (*D. R. P. Nr. 25192), will in die Spitze des Henze'schen Dämpfers einen Zerkleinerungsapparat legen. Derselbe besteht aus dem viereckigen Trichter,

Fig. 268.

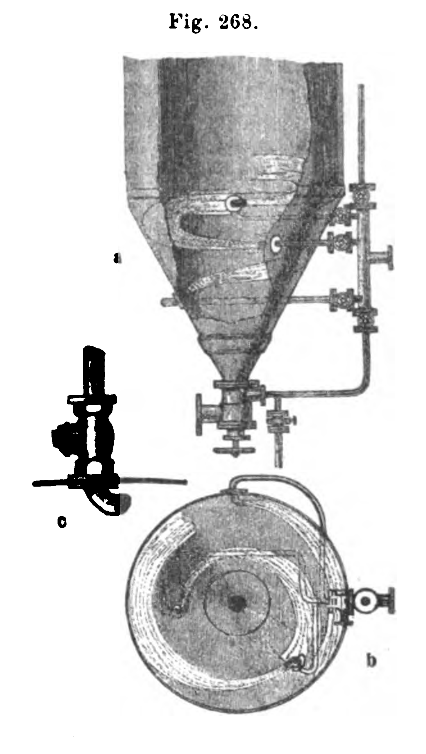


Fig. 269.

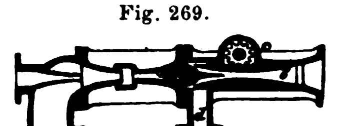
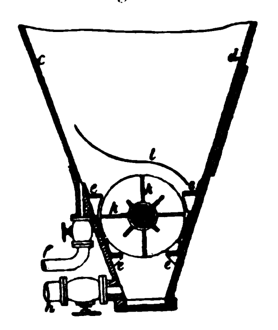


Fig. 270.



wie ihn die Wände *c* bis *d* (Fig. 270) bilden und an welchen sich als Spitze ein gusseiserner Kegel mit der Zerkleinerungsvorrichtung anschliesst. In diesem Kegel sind auf den Seiten der Wände *c* und *d* Stäbe *e* von Winkeleisen schräg angeschraubt, deren innere Kante so geschnitten ist, dass von allen Stäben *e* ein Cylinder umhüllt wird. Der Mantel dieses Cylinders wird während ihrer Umdrehung von den vier

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *415; 255 S. *344.

längeren Flegeln *k* der Welle *i* beschrieben, welche in Stopfbüchsen gelagert ist. Ausserdem hat die Welle *i* noch vier kürzere Flegel und durch die schnelle Umdrehung von *i* wird das Korn an die Winkelstäbe *e* geschleudert und hierbei zwischen Flegeln und Stäben zerquetscht und zerrissen. Um die Zerkleinerung zu erleichtern, findet auf derselben Seite eine Dampfeinströmung durch Rohr *h* unterhalb der Flegelwelle und eine zweite oberhalb der letzteren durch das Rohr *f* statt. Durch das Ausströmen des Dampfes an der einen Seite wird die Dämpfmasse mit nach oben genommen und hierdurch die Flegelwelle *i* entlastet. Sollen Kartoffeln in dem Apparate gedämpft werden, so empfiehlt sich die Anbringung eines Blechdaches *l* über der Flegelwelle.

Der Zerkleinerungsapparat am Ausblaserohre des Henze'schen Dämpfers von Gaul u. Hoffmann in Frankfurt a. d. Oder (*D. R. P. Nr. 27 351) besteht, wie aus Fig. 271 u. 272 zu entnehmen ist, aus einem schmiedeeisernen Rohre *a*, das ringsherum mit schmiedeisernen Platten *b* besetzt ist, in welche je 4 mit Raspelhieb versehene Stahlspitzen fest eingenietet sind. Die Platten dieser Stahlspitzen sind am oberen Ende etwas schwächer wie unten, bilden demgemäss, um das Rohr herumgelegt, einen Kegel und werden durch Antreiben eines oberen und unteren darübergesteckten schmiedeisernen Ringes *c* in ihrer Lage festgehalten. In der Mitte des Rohres *a* ist eine Welle *d* mit 4 Reihen unter einem Winkel von 45⁰ versetzten, ebenfalls mit Raspelhieb versehenen Stahlstiften fest gelagert. Am oberen Ende dieser Welle ist ein Schaufelrad *g* (Fig. 271) aufgesetzt, welches durch Anschlagen der aus dem Dämpfer kommenden Masse die Welle in schnelle Drehung setzt, so dass die Stifte durch einander schlagen und die aus dem Dämpfer kommende Masse gänzlich zerkleinert in den Vormaischbottich fällt. Die Verbindung des Zerkleinerungsapparates mit dem Ausblaserohre des Dämpfers bewirken 3 Klemmschrauben *h* und gestattet das Abschlagen der Ringe *c* vom Kegel ein leichtes Auseinandernehmen des ganzen Apparates behufs Reinigung desselben.

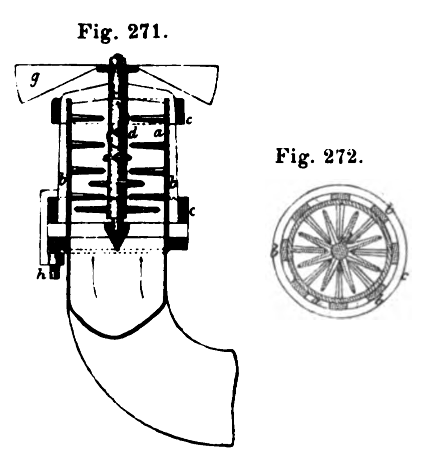


Fig. 271. Fig. 272.

Bei der Ausblasevorrichtung von B. Hall in Reval, Russland (*D. R. P. Nr. 27 807), enthält, wie Fig. 273 (S. 1016) zeigt, das an der Ausblaseöffnung *A* des Dämpfers angebrachte Ventilgehäuse *B* an seinem oberen Ende den Kegel *C*, welcher den Abschluss der Mündung des Kochapparates bildet. Auf den Knaggen *d* liegt der aus zwei Theilen bestehende Rost *D*, über welchem sich in den Führungen *v* der Rost *E*

bewegen lässt. Dieser ist durch die mittels Stellrades *F* in der im Deckel *H* befindlichen Mutter drehbaren Spindel *G* verschiebbar. Der Deckel *H* ist an dem Ventilkasten durch 4 Schrauben *s*, welche in den Schlitzen *r* des Deckels und Gehäuses liegen, derart befestigt, dass er behufs Reinigung des Rostes leicht abgenommen werden kann. Der Deckel *H* mit der Spindel *G* ist leicht zu entfernen, da nach Lüften der Schrauben *s* die unteren aus den Schlitzen *r* hervorgleiten und so derselbe mit der Spindel, deren Bund in dem Schlitze *z* zwischen den Lappen an dem Roste *E* läuft, herausgegeben werden kann. Um den Rost *E*

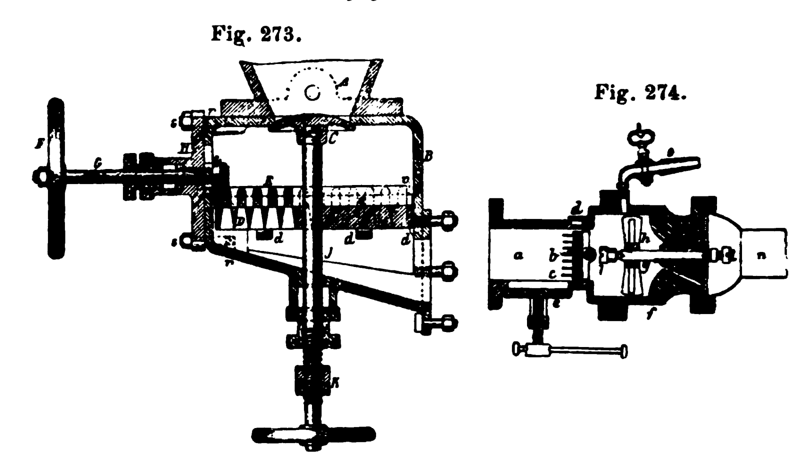


Fig. 273. Fig. 274.

herausziehen zu können, ist dieser mit dem Schlitze *e* versehen, welcher die freie Bewegung nach dem Deckel zu gestattet. Die Ventilspindel *J* geht durch beide Roste, von denen der untere eine Führung für dieselbe bildet, dann am unteren Ende des Ventilkastens, durch Stopfbüchsen oder auf andere passende Weise gedichtet, und wird schliesslich in der Mutter der Brücke *K*, in welche sie geschraubt werden kann, geführt. Wird das Ventil *C* geöffnet, so strömen die meist unter hohem Drucke stehenden Materialien mit grosser Gewalt gegen die Roste, durch deren Schlitze die zerkleinerten Massen gepresst werden, während Steine und sonstige durch den Druck nicht zerkleinerte Stoffe auf dem Roste liegen bleiben. Verstopfen sich die Durchgangsöffnungen, so wird das Ventil *C* geschlossen, der Deckel *H* gelöst und entfernt, so dass die Rostspalten leicht gereinigt werden können, ohne dass man gezwungen wäre, den zum Kochapparate geleiteten Dampf absperren und die Entleerung durch ein Mannloch bewirken zu müssen, wie es sonst der Fall war.

Der von J. Wösler in Wiegschütz, Oberschlesien (*D. R. P. Nr. 28 278) in das Ableitungsrohr des Henze'schen Dämpfers eingeschaltete Zerkleinerungsapparat besteht aus einem Kasten *a* (Fig. 274) mit beweglichen Roststäben *b*, welche die in dem durchgepressten Maischmateriale enthaltenen Steine auffangen. Mittels des

Rechens *c*, dessen Zähne zwischen den Roststäben durchgreifen, werden eintretende Verstopfungen beseitigt. Die Roststäbe sind einzeln durch eine mittels Platte *d* verschliessbare seitliche Wandöffnung herausnehmbar. Die aufgefangenen Steine werden durch das Mannloch entfernt, dessen Deckel *e* mit Bügelverschluss, mit Schraube und Dorn versehen ist. Der Cylinder *f* enthält eine Welle *g*, in deren Kopfenden Schrauben *l* eingreifen, um deren Spitzen sich die Welle dreht. An einem Ende der Welle befindet sich ein mittels Keiles verstellbarer Kern *u* mit gewundenen Rippen, welche mit den an den gegenüber liegenden Wandungen des Cylinders angebrachten gewundenen Rippen das Zerkleinern des Maischmaterials bewirken. Auf dem dem Kegel entgegengesetzten Ende der Welle befindet sich ein Flügelrad *h* mit 6 Flügeln. Der Hahn *o* führt Wasser zu, welches durch einen Schlauch oder Hahn aus der bei dem Vormaischbottiche angebrachten Wasserleitung entnommen wird. Das Kupferrohr *n* ist mit Flansche und Schrauben an dem Cylinder *f* befestigt und dient zur Aufnahme und Fortleitung des zerkleinerten Maischmaterials. Lässt man nun das mit Dampfdruck getriebene Maischmaterial in den Kasten *a* einströmen, so werden durch die Roststäbe die Steine aufgefangen, durch den Dampfdruck wird das Flügelrad und mittels dessen die Welle und der Kegel in drehende Bewegung gesetzt, so dass das durchströmende Maischmaterial zermahlen wird (vgl. J. 1883. 936).

Nach J. Hampel in Dresden (*D. R. P. Nr. 28 891) wird bei Verwendung seines Maisch- und Kühlapparates das gedämpfte Material mittels Dampfdruck durch ein Rohr (Fig. 275 und 276) in das Gehäuse *a* getrieben; unaufgelöstes Material wird durch die Mühle *x*,

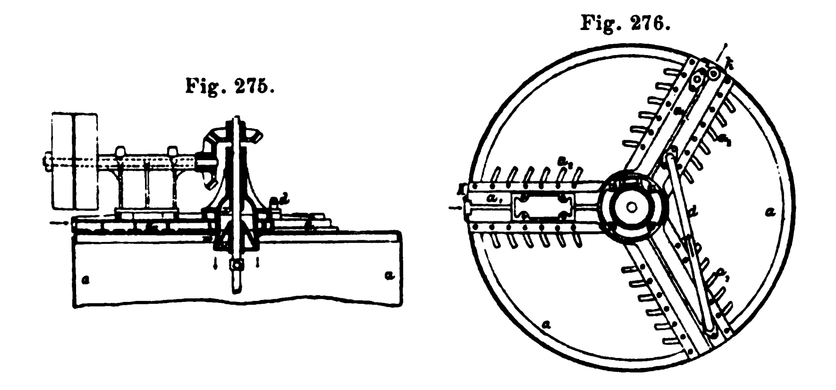


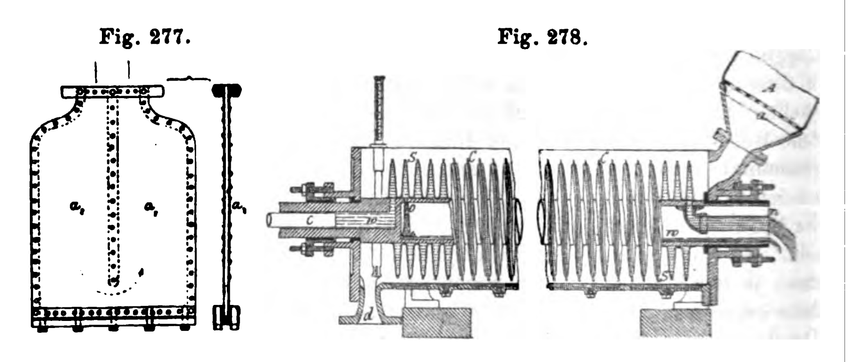
Fig. 275. Fig. 276.

v und *w* vor der Einströmung in das Gehäuse *a* zur Auflösung gebracht. Die von *K* bis *k* von Wasser durchflossenen Kanalbalken a_1 speisen die zur Kühlung nöthigen Flügel a_2, deren Anzahl der Grösse der Maischmenge entsprechend gewählt wird; die einzelnen Arme werden durch Rohre *d* mit einander verbunden, um das Kühlwasser übertreten zu

lassen. Der Kanalbalken a_1 hat z. B. drei gleichmässig über das Gehäuse a vertheilte Arme; in den ersten K tritt das Kühlwasser ein, durchfliesst die Flügel a_2 des ersten und zweiten Armes der Reihe nach, tritt durch das Rohr d in den dritten Arm über, dessen Flügel a_2 das Wasser ebenfalls der Reihe nach durchströmt, worauf es bei k erwärmt den Kanalbalken a_1 verlässt. Zur leichteren Reinigung der Flügel a_2 von angesetztem Schlamme werden dieselben unten mit einem Verschlusse versehen (Fig. 277), nach dessen Wegnahme der Flügel in ganzer Breite geöffnet wird, worauf die inneren Wandungen von der Schlammschicht befreit werden können (vgl. J. 1882. 885).

Nach O. Hentschel in Grimma (*D. R. P. Nr. 23 635) wird bei seinem Spiral-Maischkühlapparate für Spiritusbrennereien die durch Fülltrichter A (Fig. 278) mit dem Roste a aus dem Pumpenrohre in den Kühltrog C einfallende Maische von der sich drehenden Spirale S erfasst und der Ausgangsöffnung d zugeführt. Das Kühl-

Fig. 277. Fig. 278.



wasser tritt durch das Rohr c in die Hohlwelle w, aus dieser in die kupferne Spirale S und fliesst bei n wieder ab. Um auch die Wandungen des Troges für eine möglichst vollkommene Kühlung nutzbar zu machen, ist der Trog doppelwandig hergestellt und wird durch den so gebildeten Hohlraum frisches Kühlwasser geleitet. Ein kleinerer Theil bei o austretenden Kühlwassers bewirkt schliesslich auch noch eine innere Kühlung der Hohlwelle w, so dass auf diese Weise eine dreifache Kühlung der Maische erzielt wird. Die Wasser führende Spirale S ist aus einzelnen kupfernen Scheiben hergestellt, welche, tellerförmig rechts- und linksseitig vertieft, inmitten mit einem aufrechtstehenden Rande für deren Befestigung auf der Hohlwelle versehen sind und an ihrem Umfange einen flachen Rand tragen, welcher zur Verbindung von je einer rechts- und linksseitig vertieften Scheibe dient.

Versuche von M. Stenglein[1]) mit einem solchen 48 Centim. breiten und 2,5 Meter langen Apparate ergaben, dass 2800 Liter Maische

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1883 S. 583.

von 58° auf 15° in 34 Minuten gekühlt wurden. Dazu waren 1360 Liter Wasser erforderlich, welches von 2,5° auf 40° erwärmt wurde. Es wurde somit mehr Wärme an die Luft abgegeben als an das Kühlwasser, was sich daraus erklärt, dass die Spirale nur zu etwa $^3/_4$ von der Maische bedeckt wird.

R. Klinkhardt in Wurzen (*D. R. P. Nr. 26 419) versieht den Läufer der Maischmühle mit gekrümmten Flügeln. Saugflügel sollen die Maische nach der Oeffnung der Mahlflächen hinschaffen, Druckflügel aber die bearbeitete Maische von den Mahlflächen wegschieben.

Nach M. Stenglein [1]) erzielt man durch das gemeinsame Dämpfen von Roggen und Kartoffeln eine Verbesserung des Futters, bessere Ausnützung des Stärkemehles der Kartoffeln, gute und gleichmässige Ausbeuten. Es ist besonders darauf zu achten, dass der conische Theil des Henze'schen Dämpfers mit Kartoffeln gefüllt ist; dann füllt man den Roggen und schliesslich den Rest der Kartoffeln ein. Bei dieser Anordnung ist es möglich, das gesammte Condensationswasser abzulassen, ohne Roggen zu verlieren, da die unterste Schicht der Kartoffeln dem Roggen als Sieb dient. Bei Verarbeitung von Roggen und Kartoffeln in diesem Verhältnisse ist es nothwendig, den Roggen vorerst einzuquellen, und zeigen derartige Maischungen in der Praxis sehr verschiedene Resultate, je nachdem der Roggen mehr oder weniger Wasser aufgenommen hatte; auch die ursprüngliche Feuchtigkeit des Roggens scheint auf den Dampfverbrauch, d. h. auf den Druck, unter welchem die Materialien gedämpft werden, nicht ohne erheblichen Einfluss zu sein. Erfahrungen in den verschiedensten Brennereien haben gelehrt, dass, je feuchter der Roggen ursprünglich war, um so weniger Wasser hatte derselbe nachträglich aufgenommen und um so höher musste der Druck sein, unter welchem er gedämpft und ausgeblasen wurde, und umgekehrt, je trockener die Waare, je mehr Wasser hatte sie in 12 Stunden aufgenommen und um so geringer brauchte die Dampfspannung zu sein, mit welcher gedämpft und ausgeblasen wurde. — Stark ausgewachsenes Getreide ist besonders schwierig zu zerkleinern; ja ausgewachsener Weizen kann bei einfacher Verarbeitung ohne vorherige besondere Behandlung schlechterdings nicht zerkleinert werden. Trocknet man aber stark ausgewachsenen Roggen und Weizen vor ihrer Ein quellung auf einer Darre, so können sie leicht verarbeitet werden. Die Mitverwendung von Schwefelsäure bei der Roggenverarbeitung gab schlechtere Ausbeuten (S. 746). — Nach M. Maercker [2]) wird in Trotha ausgewachsene Gerste nach dem Riebe'schen Verfahren verarbeitet, mit einer Ausbeute von mindestens 9,5. Die Gerste wird geschroten, dann findet eine Vorverzuckerung mit etwas Malz statt; nun wird bis 137° erhitzt und in gewöhnlicher Weise im Hollefreund'schen Apparate weiter gearbeitet. Die Aufschliessung ist so vollständig,

---

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1883 S. 244.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1883 S. 248.

dass nur 1,5 Proc. der eingemaischten Stärke ungelöst bleiben. — Nach in Maercker's Laboratorium von Lintner ausgeführten Versuchen über die Einwirkung verschiedener Verhältnisse auf die Diastasebildung und namentlich über ein Verfahren, um dieselbe zu messen, ist es niemals möglich gewesen, gleichmässige Resultate zu erzielen beim Wachsthum derselben Gerste und namentlich bei vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Gersten, als bis sie vorher vorsichtig bei 50° getrocknet wurden. Trocknet man feuchte und schlechte Gerste bei einer Temperatur von 50°, so keimt sie nachher sehr gleichmässig. Wenn man also gelegentlich frische, nasse Gerste zu verarbeiten hat, so kann es möglicherweise nützlich sein, dieselbe zuerst bei 50° zu trocknen; die Keimfähigkeit leidet dabei durchaus nicht.

Das Zumaischen von Lupinen und Erbsen ist nicht vortheilhaft; besser stellt sich Dari[1]).

W. Schmidt[2]) versuchte die Verarbeitung von Reis (vgl. J. 1882. 878). Drei Proben hatten folgende Zusammensetzung:

	1. Ungeschälter Reis	2. Rangoon a	3. Rangoon b
	Proc.	Proc.	Proc.
Feuchtigkeit	9,88	9,27	9,00
Proteïnstoffe	8,02	7,39	7,30
Fett	1,41	0,89	1,09
Stickstofffreie Extractivstoffe, Kohlenhydrate	3,93	3,09	3,12
Stärke	72,00	78,30	78,20
Holzfaser	2,64	0,36	0,38
Asche	2,12	0,70	0,91

Da sich die Preise zu hoch stellten, so wurde Reismehl von Rickmers in Bremen versucht:

	I	II
Feuchtigkeit	9,62	8,83
Proteïnstoffe	9,63	12,50
Fett	7,49	11,72
Stickstofffreie Extractstoffe, Kohlenhydrate	4,91	5,20
Stärke	58,50	44,80
Holzfaser	2,68	7,81
Asche	7,17	9,14

Das Reisfuttermehl soll als Zumaischmaterial zu der Kartoffelmaische verwendet werden.

A. Bäuml[3]) versuchte die Anwendung des Schuster'schen Maischverfahrens auf Maismalz, welches zur Verzuckerung von gedämpftem Mais in demselben Mengeverhältnisse wie Gerstenmalz diente. Die Aufschliessung der Stärke war im Verhältnisse zu Gerstenmalzmaische immer schlechter. Es ergab sich eine Aufschliessung bis auf 6 bis 7 Proc. der eingemaischten Malzstärkemenge, weil die Stärke des

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 114, 493 und 1078.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 530.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 47.

stark gekeimten und gelockerten Mais sich schlecht zu Boden setzte, während weniger gut gekeimter Mais sich schlecht mahlen und verkleistern liess. Die Vergährung war ungünstig, meist nahe an 2° Sacch., obwohl Hafermalz schon aus Gründen der Schnellgährung in seinem Rechte bleiben musste, und dies ist der wundeste Punkt des Verfahrens. Die Erklärung hierfür konnte, da die sonstigen Verhältnisse und Bedingungen normal waren, nur in der hohen Säuremenge (0,4 bis 0,5 Proc.) sein, welche eine Nachwirkung der Diastase lähmte. Der Ursprung dieser Säuremenge ist auf die beim Maismälzen gebotene höhere Temperatur in der Tenne zurück zu führen. Die folgenden Operationen, wie das Mahlen bei grösserer Wärmeentwickelung, mehrstündige Ruhe zum Zwecke des Absetzens der Stärke, das Verzuckern und Kühlen der Maische begünstigen die Weiterentwickelung der Spaltpilze, was auch bei mikroskopischer Ansicht sich deutlich zeigte, und hierdurch erklärt es sich, weshalb mit Maismalz hergestellte Hefenmaische völlig negative Erfolge ergab. Das Endresultat war im Verhältnisse zu Gerstenmalz ein Ausbeuteverlust von 1 Litergrad auf 100 Kilogrm., welcher bei ungünstigem Keimen des Mais noch höher ausfiel. Daraus folgt, dass das Verfahren nur unter besonderen Verhältnissen vortheilhaft ist.

M. Delbrück[1]) erinnert daran, dass Stärke durch Hochdruck in Dextrin übergeführt werden kann, und dass nach Soxhlet (S. 746) dieses Dextrin durch Diastase nicht weiter verwandelt wird und deshalb für die Gährung verloren geht. Es ist ja eine alte Erfahrung, dass, wenn man bei Mais das Dämpfen sehr verstärkt und verlängert, man eine bessere Aufschliessung bekommt, aber eine schlechtere Vergährung. Wir müssen somit alles Bestreben darauf richten, den Dämpfprocess abzukürzen und ihn darauf zu beschränken, die Stärke aufzuquellen und sie vielleicht etwas zu lösen.

P. Behrend[2]) liefert eine werthvolle Untersuchung über die Veränderungen, welche die Proteinstoffe verschiedener Körnerfrüchte und der Kartoffeln beim Dämpfen unter Hochdruck erfahren. Nachdem durch Vorversuche festgestellt war, dass sich beim Dämpfen von Lupinen um so mehr Eiweiss zersetzt je länger und stärker erhitzt wurde, wurden je 2,5 Grm. der zu untersuchenden Stoffe 10 Minuten lang mit 100 Kubikcentim. Wasser gekocht, auf 250 Kubikcentim. aufgefüllt, filtrirt und 50 Kubikcentim. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verwandt. In entsprechender Weise wurden je 2,5 Grm. zur Abscheidung der Eiweissstoffe mit 100 Kubikcentim. Wasser und 50 Kubikcentim. Eisenacetatlösung gekocht. Dieselben Bestimmungen wurden ausgeführt nachdem je 2,5 Grm. der Probe mit 50 Kubikcentim. Wasser in Druckflaschen 6 Stunden lang auf 140° erwärmt waren. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle (S. 1022) zusammengestellt:

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 256.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 1034.

Bezeichnung des Materials	Gesammt-Stickstoff	Vor dem Dämpfen: In Wasser löslicher Stickstoff	Vor dem Dämpfen: Nichteiweiss-Stickstoff	Vor dem Dämpfen: Eiweissstickstoff Gesammt	Vor dem Dämpfen: Eiweissstickstoff Löslicher	Vor dem Dämpfen: Eiweissstickstoff Unlöslicher	Nach dem Dämpfen: In Wasser löslicher Stickstoff	Nach dem Dämpfen: Nichteiweiss-Stickstoff	Nach dem Dämpfen: Eiweissstickstoff Gesammt	Nach dem Dämpfen: Eiweissstickstoff Löslicher	Nach dem Dämpfen: Eiweissstickstoff Unlöslicher	Durch das Dämpfen (+ Zunahme — Abnahme): In Wasser löslicher Stickstoff	Durch das Dämpfen: Nichteiweiss-Stickstoff	Durch das Dämpfen: Eiweissstickstoff Gesammt	Durch das Dämpfen: Eiweissstickstoff Löslicher	Durch das Dämpfen: Eiweissstickstoff Unlöslicher
Procente der Trockensubstanz																
Lupinen	8,51	3,03	0,67	7,84	2,36	5,48	6,23	2,69	5,82	3,54	2,28	+3,20	+2,02	—2,02	+1,18	—3,20
Erbsen	4,26	1,49	0,45	3,81	1,04	2,77	3,74	1,14	3,12	2,60	0,52	+2,25	+0,69	—0,69	+1,56	—2,25
Mais	2,08	0,32	0,20	1,88	0,12	1,76	0,80	0,55	1,53	0,25	1,28	+0,48	+0,35	—0,35	+0,13	—0,48
Dari (sorghum tataricum)	1,40	0,15	0,13	1,27	0,02	1,25	0,64	0,43	0,97	0,21	0,76	+0,49	+0,30	—0,30	+0,19	—0,49
Kartoffeln (alte) 20,4 Proc. Trockensubstanz	1,23	0,72	0,47	0,76	0,25	0,51	0,86	0,56	0,67	0,30	0,37	+0,14	+0,09	—0,09	+0,05	—0,14
Kartoffeln (neue) 20,6 Proc. Trockensubstanz . . .	1,43	0,76	0,58	0,85	0,18	0,67	1,02	0,60	0,83	0,42	0,41	+0,26	+0,02	—0,02	+0,24	—0,26
Procente des Gesammtstickstoffs																
Lupinen		35,6	7,9	92,1	27,7	64,4	73,2	31,6	68,4	41,6	26,8	+37,6	+23,7	—23,7	+13,9	—37,6
Erbsen		35,0	10,6	89,4	24,4	65,0	87,8	26,8	73,2	61,0	12,2	+52,8	+16,2	—16,2	+36,6	—52,8
Mais		15,4	9,6	90,4	5,8	84,6	38,5	26,4	73,6	12,1	61,5	+23,1	+16,8	—16,8	+ 6,3	—23,1
Dari		10,7	9,3	90,7	1,4	89,3	45,7	30,7	69,3	15,0	54,3	+35,0	+21,4	—21,4	+13,6	—35,0
Kartoffeln (alte) . . .		58,5	38,2	61,8	20,3	41,5	69,9	45,5	54,5	24,4	30,1	+11,4	+ 7,3	— 7,3	+ 4,1	—11,4
Kartoffeln (neue) . . .		53,1	40,6	59,4	12,5	46,9	71,3	42,0	58,0	29,3	28,7	+18,2	+ 1,4	— 1,4	+16,8	—18,2

Bei den Lupinen hatte sich somit die Menge des wasserlöslichen Stickstoffs ungefähr verdoppelt, die Eiweisszersetzung war aber weit energischer gewesen als die Eiweisslösung, denn Nichteiweissstickstoff hatte sich um 23,7 Proc., löslicher Eiweissstickstoff dagegen nur um 13,9 Proc. des Gesammtstickstoffes vermehrt. Aus diesen Zahlen lässt sich eine direkte Nutzanwendung für die Praxis ziehen. Man hat vorgeschlagen, die Lupinen dadurch zu entbittern, dass man sie in den in der Brennerei üblichen Hochdruckdämpfern mit überhitztem Wasser behandelt und nach dem Ausblasen mit kaltem Wasser auslaugt. Wird ein derartiges „Dämpfen“ nur so lange Zeit und so stark ausgeführt, als genügt die Zellenwandungen zu lockern und dem später auslaugenden kalten Wasser den Zutritt zu den einzelnen Zellen zu erleichtern, so ist ein solches Verfahren als zweckentsprechend zu bezeichnen; dämpft man aber mehrere Stunden und bei hohem Druck, so ist ein starker Verlust an Proteinsubstanz unvermeidlich; die theils löslich gewordene, theils zersetzte Stickstoffsubstanz geht in das auslaugende Wasser über. Bei Erbsen war eine noch stärkere Stickstofflösung vor sich gegangen; wenn wir nun auch hier unterscheiden zwischen Lösung und Zersetzung der Eiweissstoffe, so sehen wir, dass die Zersetzung, im Gegensatz zum Verhalten der Lupinen, mit einer Vermehrung um nur 16,2 Proc. des Gesammtstickstoffes gegen die Eiweisslösung mit einer Vermehrung um 36,6 Proc. stark zurücktritt. Die Stickstoffsubstanzen des Mais sind weniger löslich und weniger leicht angreifbar als die Lupinen und Erbsen. Das Kochen ohne Druck vermochte nur 15,4 Proc. des Gesammtstickstoffes in Lösung zu bringen (35,0 Proc. bei Erbsen, 35,6 Proc. bei Lupinen). Sechsstündiges Erhitzen auf 140° vermehrte diese Menge auf 38,5 Proc. (87,8 Proc. bei Erbsen, 73,2 Proc. bei Lupinen). Betrachten wir aber die näheren Bestandtheile der gelösten Stickstoffsubstanz, so sehen wir, dass der Unterschied gegenüber Lupinen und Erbsen lediglich in der geringeren Eiweisslösung besteht, denn nach dem Dämpfen war im Mais 12,1 Proc., in den Lupinen 41,6 Proc., in den Erbsen gar 61,0 Proc. des Gesammtstickstoffs als lösliches Eiweiss vorhanden, dass dagegen der Gehalt an Nichteiweiss in den drei zum Vergleich gestellten Körnerfrüchten nach dem Dämpfen erhebliche Unterschiede nicht zeigte, nämlich 26,4, 26,8 bis 31,6 Proc. des Gesammtstickstoffes. Wir können aus diesen Zahlen schliessen, wenn wir, wie es wohl gestattet ist, annehmen, dass einer Eiweisszersetzung eine Eiweisslösung stets vorangegangen ist, dass die nach 6stündigem Erhitzen in Lösung gegangenen Proteinsubstanzen des Mais zum grössten Theil einer weiteren Zersetzung zu amidartigen Verbindungen unterlegen sind, im Gegensatz zu Erbsen und Lupinen, deren gelöstes Protein eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen überhitztes Wasser zu haben scheint. Nach Ritthausen's Untersuchungen enthalten Lupinen, Erbsen und Mais, abgesehen von geringeren Mengen Albumin, als wesentliche, die Samen charakterisirende Eiweissstoffe durchaus von einander zu unterscheidende Substanzen, nämlich: Lupinen das Konglutin, Erbsen das

Legumin und Mais das Fibrin. Man wird über die Zersetzung derselben Aufschluss erhalten, wenn man nach den Ritthausen'schen Methoden Konglutin, Legumin und Fibrin aus den geeignetsten Körnerfrüchten in möglichster Reinheit darstellt und dieselben der Einwirkung gespannter Dämpfe aussetzt. Da die Eiweisszersetzung mit der Einwirkungsdauer zunimmt, so wird man leicht ermitteln können, ob eine vollständige Zersetzung möglich ist, oder ob ein Theil auch durch sehr hohen Druck unangreifbar ist. Vielleicht gelingt es auch, beim Arbeiten mit reinen Substanzen die verschiedenen krystallinischen Zersetzungsprodukte in Krystallform zu erhalten und quantitativ von einander zu trennen.

Es wurden nun entsprechende Versuche mit Hilfe eines Henze'schen Dämpfers derart ausgeführt, dass sorgfältig gezogene Durchschnittsproben von Mais und Dari auf Gesammtstickstoff, Nichteiweiss- und wasserlöslichen Stickstoff untersucht wurden. Dann dämpfte man in gewöhnlicher Weise unter ganz allmählicher Steigerung des Dampfdruckes bis auf 4 Atmosphären; sobald dieser Druck überschritten war, wurde eine Probe von 1 bis 2 Kilogrm. durch den Probirhahn aus dem Dämpfer herausgedrückt, im Wasserbade und zuletzt im Trockenschranke bei 100 bis 110° getrocknet und bis zur gleichen Feinheit wie die ursprüngliche Probe gemahlen. In der so vorbereiteten Substanz wurden wiederum dieselben Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Die Resultate wurden in der ungedämpften und der gedämpften Probe auf Trockensubstanz umgerechnet. Folgendes waren die Resultate der Versuche:

Stickstoffprocente in der Trockensubstanz. Von 100 Theilen Gesammtstickstoff waren:

	Insgesammt	In Wasser löslich	Als Nichteiweiss	Als Eiweiss und zwar: Insgesammt	In Wasser löslich	In Wasser unlöslich	In Wasser löslicher Stickstoff Proc.	Nichteiweiss-Stickstoff Proc.	Eiweissstickstoff und zwar: Insgesammt Proc.	In Wasser löslich Proc.	In Wasser [illegible]
Mais: Vor dem Dämpfen	1,86	0,26	0,21	1,65	0,05	1,60	14,0	11,3	88,7	2,7	86,[illegible]
Nach dem Dämpfen	"	0,34	0,20	1,66	0,14	1,52	18,3	10,8	89,2	7,5	81,[illegible]
Durch das Dämpfen: + Zunahme / — Abnahme	±0	+0,08	—0,01	+0,01	+0,09	—0,08	+4,3	—0,5	+0,5	+4,8	—4,[illegible]
Dari: Vor dem Dämpfen	1,61	0,20	0,17	1,44	0,03	1,41	12,4	10,6	89,4	1,8	87,[illegible]
Nach dem Dämpfen	"	0,31	0,22	1,39	0,09	1,30	19,3	13,7	86,3	5,6	80,[illegible]
Durch das Dämpfen: + Zunahme / — Abnahme	±0	+0,11	+0,05	—0,05	+0,06	—0,11	+6,9	+3,1	—3,1	+3,8	—[illegible]

Sowohl quantitativ als auch qualitativ unterscheiden sich die Resultate des Versuches aus der Praxis und des Laboratoriumversuches wesentlich von einander. Bei sechsstündigem Dämpfen in der Druckflasche hatte z. B. der Nichteiweissstickstoff bei Mais um 16,8, bei Dari um 21,4 Proc. des Gesammtstickstoffs zugenommen; als im Henze'schen Dämpfer gedämpft wurde, fand sich keine oder eine ganz unerhebliche Zunahme. Hatte sich bei dem Laboratoriumversuch die Wirkung des Hochdruckes hauptsächlich in der Richtung der Amidbildung gezeigt, so bestand der an und für sich geringe Stickstoffumsatz im Dämpfer fast ausschliesslich in einer Eiweisslösung. Die durchgreifenden Unterschiede sind zwanglos zu erklären, wenn man die Zeitdauer des Dämpfens in den beiden Versuchsreihen in Rücksicht zieht. Bei allen Versuchen im Kleinen waren die Druckflaschen volle 6 Stunden einer Temperatur von 140° ausgesetzt, während niemals in der Praxis eine auch nur annähernd so lange Dämpfdauer eingehalten wird. Bei diesen Versuchen hatten sich die zu dämpfenden Massen knapp $1^1/_2$ Stunden unter Hochdruck befunden und davon bei Temperaturen von 140° und darüber nur etwa 30 bis 40 Minuten. Augenscheinlich reicht eine so kurze Zeit der Hochdruckwirkung nicht aus, um tiefgreifende Veränderungen der Stickstoffsubstanz hervorzurufen. Um dieses näher festzustellen, wurden gelbe Lupinen gepulvert und in Druckflaschen verschiedene Zeit erhitzt:

Von 100 Theilen Gesammtstickstoff waren:

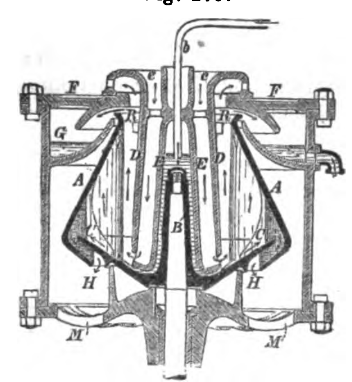
	In Wasser löslicher Stickstoff	Nichteiweiss-Stickstoff	Eiweissstickstoff u. zwar		
			Insgesammt	In Wasser löslich	In Wasser unlöslich
Ungedämpft	35,6	7,8	92,2	27,8	64,4
Auf 140° angewärmt	35,5	9,9	90,1	25,6	64,5
3 Stunden bei 140°	65,8	24,6	75,4	41,3	33,2
6 Stunden bei 140°	74,3	34,7	65,3	39,6	25,7

Behandelt man die stärkemehlhaltigen Materialien in den Hochdruckdämpfern bei höherem Atmosphärendruck nicht länger als üblich, etwa nicht über eine Stunde, so ist eine ins Gewicht fallende nachtheilige Zersetzung der Proteinsubstanzen somit nicht zu befürchten, im Gegentheil, es können sogar unter Umständen gewisse Eiweissmengen in höchst vortheilhafter Weise gelöst werden. Bei längere Zeit andauerndem Dämpfen kann aber ein nicht unerheblicher Theil werthvollen Eiweisses in Stickstoffsubstanzen umgewandelt werden, die für die Zwecke der Fütterung ohne Zweifel den Proteinstoffen gegenüber minderwerthig sind; vor langer Dämpfdauer, die ja auch aus anderen technischen Rücksichten zu verwerfen ist, muss daher im Interesse der Erhaltung

des Schlempenährwerthes entschieden gewarnt werden. Uebrigens haben verschiedene Praktiker bereits die Beobachtung gemacht, dass aus lange und stark gedämpften Maischen Schlempe von geringem Nährwerth entsteht. Sollte sich in Brennereiwirthschaften, die über einen Hochdruckapparat verfügen, die Praxis noch mehr einbürgern, Futter verschiedenster Art zu dämpfen, um es schmackhafter oder durch die Tödtung aller Organismen gesunder und bekömmlicher zu machen, so wird die Warnung vor allzulang andauerdem Dämpfen ebenfalls am Platze sein.

Nach C. Zimmer in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 28 273) wird die Rohfrucht in bekannter Weise gedämpft, die Maische verzuckert, dann durch Schleudern von den nicht gelösten Theilen getrennt und nun erst in die Gährbottiche gelassen. Die Trommel *A* (Fig. 279) der verwendeten Schleuder ist oben und unten offen und mit dem unteren inneren auf der Antriebswelle sitzenden Theile *B* durch vier Rippen *C* verbunden. In die Trommel hängt von Deckel *F* herab die unbewegliche sogenannte Glocke *D*, welche aus zwei einander umgebenden weiten Rohren *DE* besteht. Durch das Innere tritt die durch Rohr *b* zugeführte heisse Maische ein, nimmt ihren Weg zwischen der Rohrwandung und dem Achsenkonus und tritt in die Trommel. Hier wird sie sofort an die Wandung geworfen und in ihre Bestandtheile getrennt; die klare Würze wird über den Lippenrand der Trommel und, durch die Gestalt des Deckels geleitet, in die Ablaufrinne *G* geschleudert, während die in der Flüssigkeit suspendirten Bestandtheile: Hülsen, Blatt- und

Fig. 279.



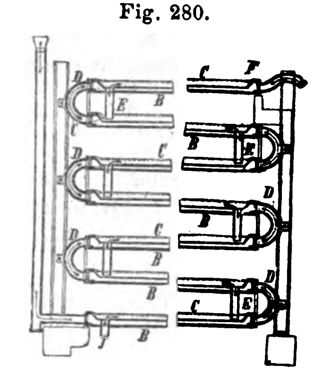
Wurzelkeime u. s. w., der Centrifugalkraft folgend, sich im äussersten Theile der Schleuder ablagern und, anfangs mit Flüssigkeit gemischt, durch den Spalt *H* austreten, bis eine feste Schicht den Durchgang von Flüssigkeit hindert. Die nahezu klare Maische geht, ehe sie zum Rande der Trommel gelangt, nochmals durch einen mit feinstem Gewebe bespannten Reif *R*, welcher auch die feinsten Verunreinigungen zurückhält. Durch den Kanal *e* zwischen beiden Rohren der Glocke wird atmosphärische oder auch vorgekühlte Luft eingesaugt, um die heisse Maische durch Vorbeistreichen theils an dem dieselbe zuführenden Rohre *B*, theils an der Oberfläche derselben in der Trommel der Centrifuge selbst abzukühlen. Die ausgeschleuderten Rückstände, welche durch Oeffnungen *M* im Boden der Schleuder fallen, werden nochmals geschleudert und dann zu Futterkuchen gepresst und getrocknet.

Ch. Wery in Zweibrücken (*D. R. P. Nr. 24 923) beschreibt

einen Verbindungskopf am Gegenstromröhrenkühler für Maische.

Der Kühlapparat von G. Pfeiffert (*D. R. P. Nr. 25 857) besteht aus einer grösseren Anzahl über einander liegender Rinnen (Pfannen oder Tröge) *B* (Fig. 280), welche unter sich durch gebogene Röhren *D* verbunden sind, und in denen ähnlich gestaltete offene Pfannen *C* mit Zwischenraum gelagert sind, welche ebenfalls und zwar durch gerade Röhren *E* mit einander in Verbindung stehen. Das Bier u. dgl. fliesst bei *F* in die oberste der Pfannen *C*, durchströmt durch Vermittelung der Röhren *E* sämmtliche Rinnen und verlässt den Apparat vollständig abgekühlt bei *J*; das Kühlwasser strömt durch das Rohr *G* ein, fliesst dem Biere entgegen nach oben und verlässt den Apparat bei *H*.

Fig. 280.



P. Wittelshöfer[1]) macht Bemerkungen über Kühlbottiche.

M. Delbrück[2]) gibt folgende beachtenswerthe Zusammenstellung über den Brennstoffverbrauch in Brennereien.

Heizmaterialverbrauch in Kilogramm Kohle v. 8000 W.-E. für 100 Liter Maischraum	Zahl der Brennereien	Procente der Brennereien	Kohlenwerth in Geld. 100 Kilogrm. = 1,60 Mk. Pf.	Kohlenwerth in Geld für 500 Bottiche v. 2500 Liter Mk.	Für 1 Wispel Kartoffeln Mk.
6,3 bis 10	20	14,0	16	2000	2,56
10 „ 12	19	13,4	24	3000	3,84
12 „ 14	23	16,2	28	3500	4,48
14 „ 16	26	18,3	32	4000	5,12
16 „ 18	16	11,3	36	4500	5,76
18 „ 20	17	12,0	40	5000	6,40
20 „ 22	9	6,3	44	5500	7,04
22 „ 33,6	12	8,4	56	6100	8,96

Gegen die Schaumgährung ist ein Zusatz von Rüböl empfohlen. Mann[3]) findet nun, dass ein solcher Oelzusatz die Gährung keineswegs ungünstig beeinflusst. — Wittelshöfer[4]) berichtet über Hefenführung (vgl. S. 924).

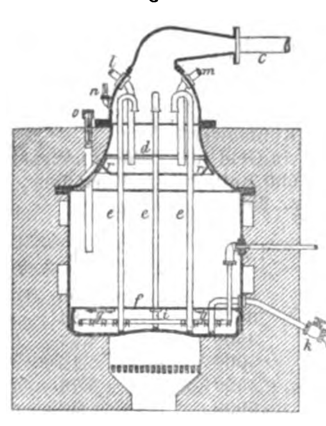
1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 630 und 670.
2) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 661.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 514.
4) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 273.

Kruis[1]) zeigt, dass die in Oesterreich jetzt mehrfach angewendete Schnellgährung von nur 48 Stunden Dauer längst nicht so gute Ausbeute gibt als das in Deutschland gebräuchliche Dickmaschverfahren mit 72stündiger Gährung. Auch die nach ersterem Verfahren erhaltene Schlempe ist minderwerthig, wie folgende Analysen zeigen.

	I	II	III
Lösliche Stoffe	28,363	29,869	25,211
darin stickstoffhaltige Stoffe	1,670	2,068	1,596
Zucker und Dextrin	14,429	14,710	11,901
Unlösliche Stoffe	13,440	16,000	12,800
darin stickstoffhaltige Stoffe	3,710	4,000	3,698
Stärke	1,166	1,447	—
1 Liter enthält feste Bestandtheile	41,803	45,869	38,011

A. Marix in Paris (*D. R. P. Nr. 25 674) will bei seinem Destillationsapparate mit Zerstäubungssteigrohren dadurch Alkohol und andere flüchtige Flüssigkeiten besser und reiner erhalten, dass die Destillation unter Druckverminderung vollzogen wird. Zu diesem Zwecke ist das Rohr *c* (Fig. 281) mit einer Vacuumkammer verbunden. Das Aufwallen der durch Rohre *l* oder *m* eingelassenen Flüssigkeit bis zu dem Siebboden *d* wird durch den vorspringenden Rand *r* verhindert. Die Rohre *e* gehen durch einen Zwischenboden *f* und endigen oben in Brausen, durch welche die aufsteigende Flüssigkeit, fein vertheilt, auf den Siebboden *d* fällt. Der Boden *f* ist mit Oeffnungen versehen, welche von unten durch Klappenventile *g* geschlossen werden und dadurch die Flüssigkeit zwischen dem Boden des Kessels und dem Zwischenboden *f* einschliessen, so dass sie bloss durch die Rohre *e* entweichen kann. Zum Abziehen der Flüssigkeit unter dem falschen Boden *f* ist ein Rohr *k* in den Kessel eingelassen, welches bis nahe an den Boden reicht. Bei *n* und *o* können Thermometer eingeführt werden. Die Heizschlange *i* wird verwendet, wenn man die direkte Feuerung vermeiden will.

Fig. 281.

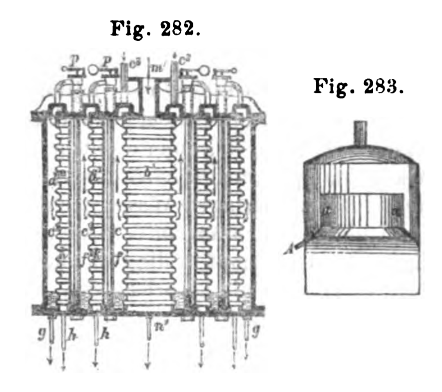


Bei dem Destillirapparate und Kühler von G. Lawrence in London (*D. R. P. Nr. 27 135) wird von den ineinandersteckenden Wellblechcylindern *n* (Fig. 282 S. 1029) des Destillirapparates der mittelste b^1 durch m^1 mit Dampf unter Druck gespeist, während bei n^1 das Condensat in den Kessel zurückströmen kann. Durch c^3 fliesst die zu destillirende Flüssigkeit zu, die über die Wellbleche *c* des Cylinders b^1 vertheilt herabrieselt und sich in Dampf verwandelt. Die über-

1) Oesterr. Brenn.-Zeit. 1884 S. 231 und 313.

schüssige Flüssigkeit, welche sich am Boden des Raumes c sammelt, wird durch den Dampfdruck mittelst Rohres f^1 nach dem Raum c^1 übergedrückt, wo sie über den Wellblechcylinder d^1 herabrieselt, um hier der Einwirkung des im Raum c erzeugten Dampfes zu unterliegen; der nämliche Vorgang findet hier statt, so dass wieder vom Boden in c^1 Wasser durch Rohr f^1 nach c^2 gedrückt wird, um hier auf dem Wellblechcylinder d^2 der Einwirkung des Dampfes im Raum c^1 ausgesetzt zu werden. Der letzte Rest überschüssiger Flüssigkeit wird durch g aus dem Raum c^2 abgelassen. Die Röhren f^1 sind mit Regulirventilen p versehen, um in jedem Raume den erwünschten Druck herstellen zu können. In den Wellblechcylindern d^1 d^2 sind die Cylinder k angebracht; diese sind in ihrer oberen Hälfte gelocht, so dass der in den Räumen c und c^1 entwickelte Dampf unter Zurücklassung aller tropfbaren Flüssigkeit hindurchtreten kann, um auf die Innenfläche der Wellblechcylinder d^1 und d^2 zu wirken. Am Boden sind die Cylinder k nicht gelocht, so dass das sich aus dem Dampf bildende Condensationsprodukt, welches an den Innenflächen der Wellblechcylinder herabrieselt, hier aufgesammelt und durch die mit Regulirhähnen versehenen Röhren h ablaufen kann. Als Behälter für das Kühlwasser in der cylindrischen Kühlvorlage dienen spiralförmig angeordnete, durch doppelte gewellte Bleche gebildete Gänge, die durch eine senkrechte Wand in zwei Theile getrennt werden. Die durch die Spiralgänge eingeschlossenen, nach oben und unten offenen Gänge bilden die Condensationsräume für die Dämpfe.

Fig. 282. Fig. 283.



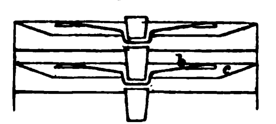
Bei dem Destillirapparate von L. Wulff in Gadebusch (*D. R. P. Nr. 28 280) dient die Doppelwandung a (Fig. 283), welche im Innern der Destillirblase einen ringförmigen oben offenen Raum herstellt, dazu, auch denjenigen Theil der siedenden Flüssigkeit, welcher sich bereits an der kalten oberen Wandung der Blase verflüssigt und sonst noch einmal zwecklos zur Flüssigkeit hinabfliessen würde, aufzufangen und durch ein Rohr A zum Destillate abzuleiten. Bei Heizung durch eine Dampfschlange umgibt die Condensationswandung den Destillationsapparat vollständig.

J. A. Stelzner in Chemnitz (*D. R. P. Nr. 25 773 u. 26 885) will den Rohalkohol in seinem Destillirapparate mit ununterbrochenem Betriebe durch ein Dampfstrahlgebläse zerstäubt zur Destillation bringen [1]).

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 S. *417.

Nach W. Wagener in Dahme (*D. R. P. Nr. 28 283) werden zwischen die Sieb- oder Kapselböden der gebräuchlichen Rectificationscolonnen zur Verstärkung der Rectification Schalen b (Fig. 284) und kegelförmige Böden c eingeschaltet, über welche sich die Flüssigkeit beim Herabfliessen von einem Boden zum anderen ergiesst, um fein zertheilt von den aufsteigenden Dämpfen durchströmt zu werden.

Fig. 284.



Beim Läuterungsapparate von P. Claes in Brüssel (D. R. P. Nr. 25 114) wird in einem Knierohre unterhalb der Colonne des Rectificirapparates Wasser mittels Dampf äusserst fein zerstäubt und der Wasserstaub, welchem man durch Regulirhähne am Wasser- und Dampfrohr eine bestimmte nicht zu hohe Temperatur gibt, dem Alkoholdampf, welcher nach der ersten Rectification einen für die weitere Reinigung zu geringen Wassergehalt besitzen würde, beigemischt, um die Fuselöle gleichsam unter Waschung aufzunehmen, so dass nur gereinigter Alkoholdampf in die Colonne gelangt.

E. Dönitz[1]) bespricht den theoretischen Wärmebedarf der ununterbrochenen Destillation, — W. S. Squire[2]) die Herstellung von Alkohol u. dgl.

H. Paucksch[3]) construirte ein Lagerhaus für Spiritus; — A. Bauer in München (*D. R. P. Nr. 25 431) einen Spiritusfiltrirapparat.

G. Fritsche in Schönau (*D. R. P. Nr. 25 093) construirte einen Spiritus-Mess und Controlapparat. Der Spiritus fliesst durch das Abfallrohr r (Fig. 285 bis 287 S. 1031) des Alkoholmeterstandes C in das Fachwerk der Trommel A, deren fortschreitende Bewegung nach Maassgabe der einlaufenden Spiritusmenge bewerkstelligt wird und deren völlige Entleerung bei jeder Umdrehung durch das Abfallrohr z in das Fachwerk der zweiten Trommel B stattfindet. Bei völliger Entleerung macht die Achse der Trommel A die ganze Umdrehung mit und das mit derselben verbundene Zählwerk a gibt die ausgegossene Spiritusmenge an. Der gleiche Vorgang findet bei der Trommel B statt. Sobald dieselbe den ganzen Spiritus der Trommel A aufgenommen hat, entleert sie denselben bei gänzlicher Umdrehung durch das Abfallrohr t in den Spiritusbehälter. Die beiden Zählwerke a und b müssen demnach stets in Angabe des durchgeflossenen Spiritus völlig übereinstimmen, wodurch der Steuerbehörde bedeutend mehr Sicherheit geboten wird, als dies bisher durch das einfache Trommelwerk der Fall sein konnte. Die an der Trommel B angebrachten Löffel n nehmen bei jeder Umdrehung Spiritus auf und führen denselben durch Zuleitungsröhren v in die Sammel-

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. 778.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 397.
3) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1884 S. *1013.

gefässe P und Q, von denen P der Doppelcontrole, Q der einfachen Controle dient. Die Hähne o und die Röhrchen p dienen zum Ablassen des angesammelten Controlspiritus; der Zugang zu den Sammelgefässen findet durch die Seitenthüren q und x statt. Die genannten Löffel n vermitteln ausserdem auch das Feuchthalten der Trommelachse in ihrem Lager, was durch Abgabe eines Tropfens Spiritus auf dasselbe bei jeder

Fig. 285.

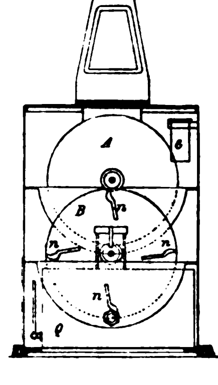
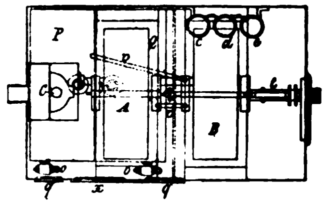


Fig. 286.

Fig. 287.



Umdrehung bewerkstelligt wird. Die Seitengefässe c, d und e dienen ausschliesslich der Nachcontrole zur Prüfung, ob eine richtige Versteuerung stattgefunden hat oder nicht. Um im Falle des Versagens des Apparates eine Sicherung der Steuerbehörde zu erzielen, sind die beiden Trommel- und Zählwerke durch zwei Scheidewände fg und hi derart getrennt, dass zwei gesonderte Apparate entstehen. Der Apparat mit Trommel A und Zählwerk a dient ausschliesslich der zweiten, jener mit Trommel B, Zählwerk b der ersten oder einfachen Controle, d. h. letzterer kann nach Ermessen der Steuerbehörde auch der einfachen Controle zugänglich gemacht werden. Tritt nun einmal der Fall ein, dass der Apparat der Nachcontrole nicht weiter arbeitet, so wird dieselbe telegraphisch hiervon verständigt. Bis zum Eintreffen derselben ist keine Gefahr für die Steuerbehörde vorhanden, da der Apparat B normal weitergehen wird, die inzwischen erzeugte Spiritusmenge also fort und fort angezeigt wird. Beim Eintreffen der Nachcontrole legt dieselbe die Siegel an letzteren Apparat bezieh. an den Deckel hi an, schliesst überhaupt den Apparat der einfachen Controle für die Zeit, welche die Ausbesserung erfordert, erhebt die Ursache des Stillstandes des Apparates A, schaltet denselben erforderlichenfalls aus und schliesst nachher den Deckel

u mit Plombe. Der Apparat kann alsdann sofort weiter gehen, ohne dass die Steuerbehörde Bedenken tragen muss, durch die Angabe verkürzt zu werden, da der erzeugte Spiritus dann einfach durch den Trog des Apparates *A* gehen und durch die Trommel *B* und Zählwerk *b* des zweiten Apparates sofort gezählt werden wird. Nach erfolgter Behebung des Hindernisses wird seitens der Nachcontrole wieder die Trommel *A* eingeschaltet der Apparat *A* überhaupt vollständig in Stand gesetzt, aufs Neue völlig plombirt und, da somit die Nachcontrole wieder völlig gesichert ist, der Apparat *B* der einfachen Controle übergeben. Diese legt ihr Siegel an und der ganze Apparat ist wieder in ruhiger, voller Thätigkeit.

Schlempe und andere Futtermittel wurden von Reinke[1]) untersucht:

	Wasser Proc.	Asche Proc.	Fett Proc.	Faser Proc.	Proteïn Proc.	Stickstofffreie Extractstoffe Proc.
Presshefenschlempe	93,88	0,47	0,14	1,74	1,28	2,49
Kartoffelschlempe .	94,11	0,71	0,11	1,48	1,57	2,02
Schlempemehl . .	11,27	3,67	5,34	9,57	21,63	48,52
Schlempekuchen .	8,99	8,26	—	—	21,18	—
Baumwollensaatkuchen . . .	8,3—10,5	—	12,5—13,3	—	40,6—42,8	—
Erdnusskuchen . .	10,4—11,4	4,45	6,8—9,2	3,8—5,01	45,6—47,97	23,5—25,[illegible]
Rapskuchen . . .	8,33	7,95	8,08	9,57	35,13	30,94
Biertreber . . .	8,29—10,59	3,97—3,66	7,03—6,02	13,32—12,23	19,56—19,0	47,83—4[illegible]

Um die suspendirten und theilweise auch die gelösten Kleberstoffe der Schlempe abzuscheiden, welche sonst wegen ihrer zähen und schleimigen Beschaffenheit die Filter beim Filtriren der Schlempe verstopfen, soll man nach L. Mecus und B. Heinzelmann in Wynegkem (D. R. P. Nr. 25 194) die Schlempe unter hohem Drucke erhitzen.

E. Hecksteden in Mildstedthof (*D. R. P. Nr. 28 275) und Ch. Salzmann in Leipzig (*D. R. P. Nr. 25 945 und 28 828) beschreiben Vorrichtungen an Maischdestillirapparaten zur Erzielung einer concentrirten Schlempe, — A. Kux in Berlin (*D. R. P. Nr. 25 926) einen Vacuumapparat zum Entwässern von Schlempe.

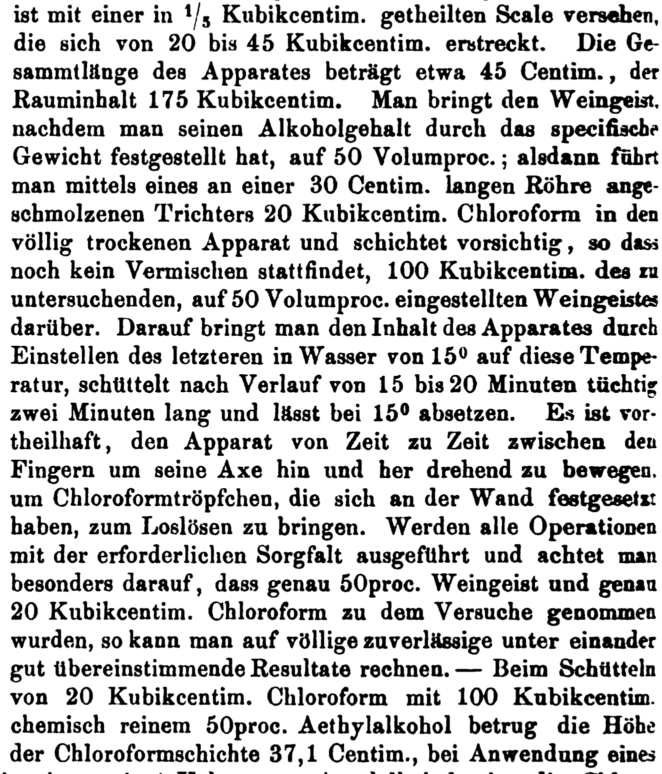
G. Lunge, V. Meyer und E. Schulze statteten an das Dep. des Innern der schweizerischen Eidgenossenschaft ein Gutachten über die Bestimmung des Fuselöles im Spiritus ab. Da unter den zur Bestimmung des Amylalkohols in den Branntweinen vorgeschlagenen

1) [illegible] Spiritusindustrie 1884 S. 904.

Methoden keine sich vorfindet, welche mit Leichtigkeit der Ausführung Zuverlässigkeit verbindet und demgemäss zur Anwendung durch die mit Controle der Handelswaaren betrauten Beamten zu empfehlen wäre, so hat sich B. Röse mit Versuchen beschäftigt, welche eine quantitative Bestimmung des Amylalkohols im Branntwein oder im Rohspiritus zum Zwecke hatten. Demselben ist es gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, welche leicht und rasch auszuführen ist, zuverlässige Resultate liefert und welche, trotz den noch nicht genügenden Erfahrungen, welche über ihre Anwendbarkeit unter den verschiedenen Bedingungen der Praxis vorliegen, doch Aussicht bietet, als Grundlage für weitere Untersuchungen dienen zu können. Röse benützte hierzu die Eigenschaft des Chloroforms, aus einer Lösung der kohlenstoffreicheren Glieder der Homologen des Aethylalkohols in 50proc. Weingeist beim Durchschütteln diese Verbindung mit grösserer Leichtigkeit aufzunehmen, als den Aethylalkohol. Der Grund dieser Thatsache ist darin zu suchen, dass die Löslichkeit der Alkohole in Wasser oder Weingeist, welcher viel Wasser enthält, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt abnimmt, während sämmtliche Alkohole in allen Verhältnissen mit Chloroform mischbar sind. Da das Sättigungsvermögen des Chloroforms für Weingeist von genau 50proc. Alkoholgehalt bei stets genau denselben Temperatur- und Mengenverhältnissen von Chloroform und Weingeist eine bestimmte Grösse ist, und da dasselbe sich bei Gegenwart von Amylalkohol als ein wesentlich höheres erweist, so besitzt man hierin ein Mittel zur Beurtheilung der Frage, ob ein Weingeist Fuselöl enthält oder nicht. Bemerkenswerth ist hierbei, dass man bei einem Weingeist, welcher Amylalkohol enthält, die Grösse der Zunahme der Chloroformschichte bedeutend grösser findet, als man von vornherein erwarten sollte. Es erklärt sich das daraus, dass der in das Chloroform übergetretene Amylalkohol seinerseits lösend auf den Aethylalkohol einwirkt und zwar ist dieses Lösungsvermögen stets proportional der Menge des Amylalkohols. Hat man einerseits, immer dieselben Temperatur- und Mengenverhältnisse vorausgesetzt, das Sättigungsvermögen des Chloroforms sowohl für chemisch reinen 50proc. Alkohol, als auch dasjenige für 50proc. Alkohol von bekanntem Gehalt an Amylalkohol bestimmt, so kann man andererseits durch Ermittelung des Sättigungsvermögens für einen 50proc. Weingeist, dessen Gehalt an Amylalkohol nicht bekannt ist, aus der Differenz der sich ergebenden Zahlen einen Rückschluss auf die Menge des in dem betreffenden Weingeist enthaltenen Amylalkohols ziehen. Der zu prüfende Weingeist muss daher bei der Untersuchung entweder durch Alkohol- oder Wasserzusatz stets auf 50 Proc. gebracht werden. Die Anwesenheit ätherischer Oele im Branntwein ist in Bezug auf die Grösse der Zunahme der Chloroformschicht, ihrer geringen Menge halber, ohne Bedeutung. Sind dagegen Stoffe, wie Zucker, Glycerin u. dgl. in Lösung, welche bei der Feststellung des specifischen Gewichtes behufs Einstellung der weingeistigen Flüssigkeit auf 50 Proc. Alkohol auf jenes einen Einfluss ausüben, so muss man 100 Kubikcentim. des zu untersuchenden Liqueurs

u. dgl. bis auf einen kleinen Rest abdestilliren und in dem auf 100 Kubikcentim. aufgefüllten Destillat, nachdem dasselbe das erforderliche specifische Gewicht erhalten hat, das Sättigungsvermögen von Chloroform bestimmen. Die anzuwendende Temperatur ist 15⁰ und das günstigste Mengenverhältniss von Chloroform und Weingeist 1 : 5; es muss rectificirtes Chloroform verwendet werden. — Der zur Bestimmung des Fuselöles angewandte Apparat ist in nebenstehender Skizze (Fig. 288) abgebildet. Die Weite der Röhre beträgt 20 Millim., der cylindrische Theil ist mit einer in $^1/_5$ Kubikcentim. getheilten Scale versehen, die sich von 20 bis 45 Kubikcentim. erstreckt. Die Gesammtlänge des Apparates beträgt etwa 45 Centim., der Rauminhalt 175 Kubikcentim. Man bringt den Weingeist, nachdem man seinen Alkoholgehalt durch das specifische Gewicht festgestellt hat, auf 50 Volumproc.; alsdann führt man mittels eines an einer 30 Centim. langen Röhre angeschmolzenen Trichters 20 Kubikcentim. Chloroform in den völlig trockenen Apparat und schichtet vorsichtig, so dass noch kein Vermischen stattfindet, 100 Kubikcentim. des zu untersuchenden, auf 50 Volumproc. eingestellten Weingeistes darüber. Darauf bringt man den Inhalt des Apparates durch Einstellen des letzteren in Wasser von 15⁰ auf diese Temperatur, schüttelt nach Verlauf von 15 bis 20 Minuten tüchtig zwei Minuten lang und lässt bei 15⁰ absetzen. Es ist vortheilhaft, den Apparat von Zeit zu Zeit zwischen den Fingern um seine Axe hin und her drehend zu bewegen, um Chloroformtröpfchen, die sich an der Wand festgesetzt haben, zum Loslösen zu bringen. Werden alle Operationen mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt und achtet man besonders darauf, dass genau 50proc. Weingeist und genau 20 Kubikcentim. Chloroform zu dem Versuche genommen wurden, so kann man auf völlige zuverlässige unter einander gut übereinstimmende Resultate rechnen. — Beim Schütteln von 20 Kubikcentim. Chloroform mit 100 Kubikcentim. chemisch reinem 50proc. Aethylalkohol betrug die Höhe der Chloroformschichte 37,1 Centim., bei Anwendung eines 50proc. Weingeistes mit 1 Volumproc. Amylalkohol stieg die Chloroformschicht auf 39,11 Centim., bei einem Gehalte von 0,5 Volumproc. Amylalkohol betrug die Chloroformschicht nur 38,10 Centim. Aus der Differenz der Mittel bei den beiden ersten Versuchsreihen geht hervor, dass einem Gehalt von 1 Volumproc. Amylalkohol eine Zunahme der Chloroformschicht von 37,1 — 39,1 = 2,0 Centim. entspricht. Die dritte Versuchsreihe (mit 0,5 Volumproc. Amylalkoholgehalt, zeigt, dass das Verhältniss zwischen Amylalkohol und dem durch diesen in Lösung übergeführten Aethylalkohol stets ein constantes und die auf Rechnung des Amylalkohols kommende Menge des Aethylalkohols stets der Quanti-…ren proportional ist, so dass man, ohne den Gehalt eines

Fig. 288.



Weingeistes an Amylalkohol zu kennen, aus der Grösse der Zunahme der Chloroformschicht unter den gebotenen Verhältnissen stets genau die Menge des Amylalkohols zu berechnen im Stande ist. — Da man bei einem jeden durch Gährung entstandenen Weingeist niemals mit einem ausschliesslichen Gemenge dieser beiden Alkohole zu thun hat, sondern noch andere, höher als Aethylalkohol siedende Homologe desselben und Verbindungen wie Furfurol, zusammengesetzte Aether u. dgl. antrifft, welche letztere hier erst in zweiter Linie in Betracht kommen, so wurden noch mit Isobutyl- und Propylalkohol Versuche angestellt. Diese beiden Alkohole verhalten sich dem Chloroform gegenüber im Wesentlichen ganz analog wie der Amylalkohol, nur ist, da dieselben in Wasser oder stark gewässertem Weingeist weniger schwer löslich sind als dieser, das Bestreben, in das Chloroform überzutreten, bei ihnen weniger gross, als beim Amylalkohol. Ein 1 Volumproc. Isobutylalkohol enthaltener Weingeist ergab eine Zunahme der Chloroformschicht von nur 1,70 Centim., ein 1 Volumproc. Propylalkohol enthaltender Weingeist eine solche von nur 1,0 Centim. Ermittelt man daher das Sättigungsvermögen des Chloroforms für einen Weingeist, welcher 1 Volumproc. Fuselöl enthält, so kann man sagen, dass die Zunahme der Chloroformschicht eine geringere sein wird, als dies bei einem Gehalte von 1 Volumproc. Amylalkohol der Fall sein würde. In der That stellte sich die Zunahme der Chloroformschicht für 1 Volumproc. Fuselöl aus Kornbranntwein, welches bekanntlich arm an Amylalkohol ist, auf 1,80 im Mittel von drei Versuchen. Die Grösse des Sättigungsvermögens von Chloroform für Alkohole verschiedenen Ursprungs sollte deshalb nicht auf Amylalkohol, sondern auf Fuselöl des betreffenden Ursprungs bezogen werden. Die Zunahme der Chloroformschicht wird sich für ein Fuselöl selbstverständlich um so höher gestalten und der für reinen Amylalkohol ermittelten Zahl um so näher kommen, je reicher dasselbe an Amylalkohol ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass, obgleich sich die verschiedenen Fuselöle in der Zusammensetzung unter einander unterscheiden, dennoch bei ein und demselben Fuselöl derselben Darstellungsweise keine grossen Schwankungen der Bestandtheile vorkommen. Hat man das Sättigungsvermögen des Chloroforms für die verschiedenen Fuselöle experimentell ermittelt, so findet man die Zahlen, auf welche bei den zu untersuchenden Alkoholen, vorausgesetzt, dass man deren Ursprung kennt, die Zunahme der Chloroformschicht bezogen werden muss, um eine richtige Vorstellung von der Menge des in dem Weingeist enthaltenen, ihm eigenthümlichen Fuselöls zu bekommen. Durch Vergleich dieser Zahlen mit der für reinen Amylalkohol ermittelten Zahl findet man für jedes Fuselöl einen Factor, mit dem die auf reinen Amylalkohol bezogene Grösse der Zunahme der Chloroformschicht multiplicirt werden muss, um zum wahren Gehalte des zu untersuchenden Alkohols an dem betreffenden Fuselöl zu gelangen, auch hier der Ursprung des betreffenden Weingeistes als bekannt vorausgesetzt. Für Kartoffelfuselöl stellt sich dieser Factor auf 1,11.

Statistik.

Das Märzheft zur Statistik des Deutschen Reiches für das Jahr 1884 enthält die Hauptergebnisse des Waarenverkehres des Deutschen Zollgebietes mit dem Auslande im Jahre 1883 (vgl. J. 1883. 963).

Waarengattung	Einfuhr 100 Kilogrm.	Ausfuhr 100 Kilogrm.
Weizen	6 419 100	807 580
Roggen	7 770 456	121 338
Hafer	2 600 763	418 226
Gerste	3 215 072	828 241
Mais	1 771 897	3 274
Malz	576 710	102 377
Kartoffeln (vgl. S. 732)	361 215	3 409 402
Hopfen	16 945	75 027
Reis zur Stärkefabrikation	125 034	—
Stärke	16 126	73 059
Kraftmehl, Puder, Arrowroot	3 383	191 367
Stärkegummi	2 360	13 300
Melasse	4 370	190 606
darunter Melasse zur Branntweinbereitung	4 300	—
Traubenzucker, Glykose, Stärkezucker, Stärkezuckersyrup, Kartoffelsyrup	85	174 314
Bier aller Art, auch Meth	135 374	1 332 086
Arrak, Rum, Franzbranntwein	40 128	1 963
Versetzter Branntwein	3 952	4 993
Anderer Branntwein aller Art	4 474	643 420
Hefe aller Art mit Ausnahme der Weinhefe	3 763	23 880
Essig	1 989	64 445
Wein und Most in Fässern	522 036	124 629
Schaumwein in Flaschen	30 886	14 112
Anderer Wein in Flaschen	8 585	48 780

Art der Brennerei	Deren Steuerertrag	1873	1877/78	1878/79	1879/80	1880/81	1881/82	1882/83
Landwirthschaftliche Getreidebrennereien	Bis zu 200 Mk	457	467	448	440	381	345	392
	Zwischen 600 u. 3600 Mk.	207	202	220	213	159	185	181
	Zusammen	664	669	668	653	540	480	573
Nicht Landwirthschaftl. Getreidebrennereien	Bis zu 600 Mk.	459	471	451	454	479	488	514
	Zwischen 600 u. 3600 Mk.	997	1198	1198	1218	1222	1199	1225
	„ 3600 „ 6000 „	290	308	296	313	298	285	302
	„ 6000 „ 12 000 „	205	190	210	212	178	178	185
	„ 12 000 „ 60 000 „	114	108	114	129	131	115	126
	Ueber 60 000 Mk.	6	11	11	11	13	14	12
	Zusammen	2071	2286	2280	2337	2321	2279	2364
Landwirthschaftliche Kartoffelbrennereien	Bis zu 600 Mk.	517	364	403	382	510	529	428
	Zwischen 600 u. 3600 Mk.	950	698	674	611	712	823	631
	Zusammen	1467	1062	1077	993	1222	1352	1059
Nicht Landwirthschaftl. Kartoffelbrennereien	Bis zu 600 Mk.	37	45	61	70	62	57	22
	Zwischen 600 u. 3600 Mk.	249	213	188	238	223	147	177
	„ 3600 „ 6000 „	504	539	462	492	459	409	440
	„ 6000 „ 12 000 „	978	994	988	966	886	820	911
	„ 12 000 „ 60 000 „	1152	1257	1345	1241	1410	1696	1564
	Ueber 60 000 Mk.	9	5	8	7	10	16	7
	Zusammen	2929	3053	3052	3014	3050	3145	3121
	Melasse-Brennereien	33	34	30	32	26	24	17
Zusammen	Getreide-, Kartoffel- und Melassebrennereien	7164	7104	7107	7029	7159	7280	7134
	darunter landwirthschaftl. Brennereien	2131	1731	1745	1646	1762	1832	1632
Brennereien mit Hefefabrikation (unter der Zahl der genannten Brennereien mit enthalten)	Bis zu 600 Mk.	111	83	97	87	109	119	108
	Zwischen 600 u. 3600 Mk.	510	607	654	693	735	694	728
	„ 3600 „ 6000 „	206	228	228	230	240	231	233
	„ 6000 „ 12 000 „	167	150	172	161	138	140	138
	„ 12 000 „ 60 000 „	89	85	96	93	95	98	97
	Ueber 60 000 Mk.	6	11	8	10	11	12	12
	Zusammen	1089	1164	1255	1274	1328	1294	1316

Materialverbrauch der Brennereien innerhalb des Reichssteuergebiets.

Verarbeitete Materialien		1877/78	1878/79	1879/80	1880/81	1881/82	1882/[illegible]
Kartoffeln	hl	23 527 366	25 855 690	21 584 163	1 596 492	2 452 668	2 246 [illegible]
	100 kg	141 186	105 905	407 491	18 620 680	27 103 825	22 234 [illegible]
Getreide, Mehl Stärke	hl	4 455 677	4 374 059	4 968 538	921 990	438 546	3[illegible]9 6[illegible]
	100 kg	213 724	183 879	348 055	4 158 933	3 779 595	3 293 31[illegible]
Melasse	hl	321 877	221 071	295 940	1 699	358	[illegible]
	100 kg	609 360	630 059	731 866	878 503	684 104	424 7[illegible]
Rüben	hl	248	—	1 478	3	—	1 0[illegible]
	100 kg	—	—	1 251	591	1 803	6 [illegible]
Brauereiabfälle, Glattwasser, Hefenbrühe, Kühlschleim	hl	81 311	83 997	86 929	85 701	91 338	96 1[illegible]
	100 kg	87	—	188	415	357	1[illegible]
Kernobst und Kernobsttreber	hl	58 078	44 387	54 523	40 343	109 159	40 7[illegible]
Steinobst	hl	149 403	88 743	95 715	141 528	85 260	79 [illegible]
Wein, Weinhefe, Weintreber	hl	602 925	509 458	216 816	139 479	434 901	328 [illegible]
Sonstige Materialien	hl	3 331	2 920	2 386	2 950	3 573	2 [illegible]
	100 kg	—	—	—	2	— —	[illegible]

Von dem aus dem deutschen Zollgebiete zur Ausfuhr gelangten Spiritus waren bestimmt:

nach	Mengen von 100 Kilogrm. netto im ganzen Jahre 1884	1883
Bremen	8 738	8 942
Hamburg-Altona	217 835	195 111
den übrigen Zollausschlüssen	2 563	2 343
Dänemark	462	1 008
Norwegen	151	189
Schweden	373	641
Russland	2 200	4 033
Oesterreich-Ungarn	1 127	1 495
der Schweiz	54 531	47 181
Frankreich	48 059	47 969
Belgien	10 757	11 929
den Niederlanden	1 344	895
Grossbritannien	21 246	40 038
Spanien	353 025	243 061
Italien	18 877	32 051
d[illegible] Staaten von Nordamerika	176	367
[illegible]ern, bezw. nicht ermittelt	1 765	6 168

Die Lage der deutschen Spiritusindustrie ist augenblicklich nicht gut. Bedenklich sind die niedrigen Spirituspreise (in einzelnen Gegenden erhielten die Brennereien 38 Mark für 100 Liter u. 100 Proc.) und die ungewöhnlich starke und rasch zunehmende Lageransammlung. Diese beiden Umstände beweisen, dass ein starkes Missverhältniss zwischen Produktion und Nachfrage besteht, d. h. dass für das, was die Produktion schafft, selbst zu den billigsten Preisen, zu Preisen, welche zum Theil weit unter den Erzeugungskosten bleiben, ein Absatz nicht mehr möglich ist. Wir können uns noch eine Zeit lang durch weitere Lagerung helfen, aber schliesslich muss die Lage sich doch in der einen oder anderen Weise klären, entweder wir müssen unseren Absatz vermehren oder unsere Produktion einschränken. Die Spiritusausfuhr hat in den letzten Monaten bedenklich abgenommen [1]:

im Monat	des Jahres 1884	des Jahres 1883	Mithin im Jahre 1884 weniger	Der Minder-Export beträgt nach Litern zu 100 Proc. (110 Lit. zu 100 Proc. = 100 Kilogrm. netto gerechnet) Liter
September .	28 326	42 007	13 681	1 504 910
Oktober . .	48 622	65 937	17 315	1 804 650
November .	92 893	125 757	32 854	3 613 940
December .	100 179	141 130	40 951	4 504 610

Dänemark:

Jahr	Anzahl der Brennereien	Benutzter Maischraum Tonnen	Berechneter Ertrag Pott (0,966 Liter)
1878	236	1 623 402	34 446 189
1879	225	1 652 767	35 373 396
1880	219	1 814 636	42 140 129
1881	206	1 734 885	41 152 251
1882	184	1 582 455	36 897 813

Die Spiritusindustrie Frankreichs stellt sich folgendermaassen:

---

1) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1885 S. 54 und 154.

Gewerbsbrenner:		1883	1882
Brennereien im Betrieb, Anzahl		2 148	2 145
Erzeugter Alkohol, Hektoliter	aus mehligen Stoffen, ausgenommen Kartoffeln	561 932	446 374
	„ Kartoffeln	776	192
	„ Melasse einheimischer	615 584	593 114
	„ Melasse fremder oder von den Colonien	135 053	110 875
	„ Rüben Saft	567 990	501 307
	„ Rüben Schnitten	62 008	54 749
	„ Glykose und anderen zuckerhaltigen Produkten	259	—
	„ Wein	14 678	16 362
	„ Cider	127	140
	„ Trester, Hefe u. s. w.	6 368	4 869
	„ Früchten	369	427
	„ verschiedenen Substanzen	6 290	4 050
	überhaupt	1 971 434	1 732 967
Brenner von auf eigenem Boden gewonnenen Materialien:			
Brenner, welche gelegentl. od. gewöhnl. brennen, Anzahl		449 311	451 858
Brenner, welche thätig waren		156 064	123 731
Alkohol Hektoliter	aus Wein	8 032	5 600
	„ Cider	7 961	9 689
	„ Trester, Hafer u. s. w.	22 550	18 024
	„ Früchten	1 039	286
	überhaupt	39 582	33 599

Der weitere Rückgang der **Weindestillation** erklärt sich aus den fortwährend steigenden Weinpreisen und aus folgender Zusammenstellung des **Weinverkehres** (J. 1883. 965):

Im Durchschnitt	Erzeugung	Einfuhr	Ausfuhr
	Hektoliter Wein		
1850 bis 1859	30 251 000	80 098	1 767 761
1860 „ 1869	50 244 000	193 882	2 479 593
1870 „ 1879	51 703 000	834 334	3 283 429
Im Jahre 1879	25 769 552	2 938 111	3 046 737
1880	29 677 472	7 219 642	2 488 013
1881	34 138 715	7 838 807	2 572 196
1882	30 886 352	7 537 139	2 618 316
1883	36 029 182	8 980 080	3 093 500

In **Italien** sind Fabrikation und Verbrauch von Spiritus im Steigen, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

Jahr	Erzeugung Hektol.	Einfuhr Hektol.	Consum Hektol.	Cons. für Kopf Liter
1880	142 690	128 597	271 287	0,951
1881	224 382	61 643	286 025	1,005
1882	213 867	83 179	297 046	1,042
1883	233 542	148 278	381 820	1,341

Belgien:

Jahr	Einfuhr Hektol.	Ungefähre Branntwein-Erzeugung in gewerbl. u. landw. Brennereien	in Obst-	Ausfuhr Hektol.	Verbrauch Hektol.	Brennereien Gesammt	Darunter gewerbl.
		Hektol.					
1841 bis 1850	4 789	262 224	107	3 880	263 218	626	229
1851 „ 1860	4 932	307 294	66	29 208	283 083	485	157
1861 „ 1870	37 440	380 073	29	21 514	396 028	439	128
1871 „ 1880	12 020	510 710	8	69 728	453 010	361	99
1881	12 939	563 928	9	48 145	528 731	301	78
	13 179	525 273	—	43 294	495 158	296	74
	15 261	517 453	5	45 138	487 581	288	70

Für Russland ergeben sich folgende Zahlen:

Gebiete	Zahl der in Betrieb gewesenen Fabriken	Auf Branntwein wurden verarbeitet (1 Pud = 16,375 Kilogrm.)											Gesammtausbeute an wasserfreiem Spiritus
		Weizen	Roggen	Mais	Kartoffeln	Syrup	Darrmalz	Gerstenmehl	Hafermehl	Buchweizenmehl	Hirsenmehl	Grünmalz	
Sibirien und Turkestangebiet													
1881/82 . . .	62	199840	2904555	—	—	—	402507	7241	27368	—	—	—	1434367
1882/83 . . .	58	164996	2932580	—	—	—	398862	825	27549	—	—	7614	1452266
Königreich Polen													
1881/82 . . .	457	—	123307	—	18336645	62266	165149	—	Weinhefe 653	—	—	1144216	3023927
1882/83 . . .	426	57844	240850	—	16021263	53361	152462	—	Weinhefe 735	—	—	1036079	2639624
Innere Gouvernements des Europäischen Russland													
1881/82 . . .	2056	478293	33892499	4503104	43971210	3840108	6595048	531864	1102525	5628	1604896 Erbsen 730	3133690 Hefe 456	28120979
1882/83 . . .	2033	363796	33649078	2824815	49487176	3583993	6551270	550962	810933	4225 Wicken 1450	2018244 Erbsen 627	3635697 Hefe 611	28208416

In Grossbritannien wurden an Spiritus versteuert Gallonen (4,54 Liter):

	England	Schottland	Irland	Vereinigtes Königreich
	Gallonen	Gallonen	Gallonen	Gallonen
1882/83	13 587 389	8 729 169	7 454 163	29 770 721
1883/84	13 589 539	8 788 884	7 432 245	29 810 668
Zunahme	2 150	59 715	—	39 947
Abnahme	—	—	21 918	—

Diese Uebersicht gibt die Gesammtmengen des für alle steuerpflichtigen Zwecke verwandten Spiritus an; als Getränke wurden verbraucht in:

	England	Schottland	Irland	Vereinigtes Königreich
	Gallonen	Gallonen	Gallonen	Gallonen
1883	16 655 808	6 496 070	5 377 452	28 529 330
1884	16 535 748	6 708 303	5 304 438	28 548 489

Die englische Regierungs-Commission hat eine Tabelle aufgestellt, welche den für den Kopf der Bevölkerung berechneten durchschnittlichen Verbrauch von Bier, Spirituosen, Wein, Thee, Kaffee und Cacao in den Jahren 1852, 1862, 1872, 1882 und 1883 veranschaulicht.

	1852	1862	1872	1882	1883
Bevölkerung	27 500 000	29 255 015	31 835 757	35 278 999	35 631 290
	auf den Kopf der Bevölkerung				
Bier (Barrels)	0,608	0,661	0,885	0,766	0,753
Britische Spirituosen (Gallonen)	0,916	0,644	0,844	0,809	0,806
Fremde Spirituosen (Gallonen)	0,177	0,177	0,285	0,236	0,233
Fremde Weine (Gallonen)	0,231	0,334	0,527	0,406	0,401
Thee (Pfunde)*)	1,909	2,694	4,010	4,676	4,793
Kaffee (Pfunde)	1,207	1,178	0,976	0,885	0,886
Cacao (Pfunde)	0,121	0,124	0,245	0,338	0,362

*) 1 Pfund = 0,453 Kilogrm.

Honig.

K. Müllenhoff[1]) beobachtete, dass die Bienen den Honig beim Verdeckeln mit Ameisensäure versehen, indem sie ihre Hinterleibspitze mit hervor gedrücktem Giftstachel und daran hängenden kleinen Gifttröpfchen in die halbgeschlossene Zelle steckten. Der aus gedeckelten Zellen entleerte Honig besitzt dementsprechend gegenüber dem aus ungedeckelten Zellen entleerten eine viel grössere Haltbarkeit. Versuche bestätigten, dass Honig durch Zusatz von Ameisensäure haltbarer gemacht werden kann.

1) Tagebl. d. Naturforscherversamml. in Magdeburg 1884.

W. Bishop[1]) untersuchte einige Honigproben. Zur Bestimmung der Polarisation wurde Honig in 10 Th. Wasser gelöst im Laurent'schen Apparate bei 200 Millim. Rohrlänge untersucht; die ersten 6 Analysen wurden im December 1883, die 3 letzten im September 1884 ausgeführt:

Honig aus	Reducirend. Zucker Proc.	Krystallisirb. Zucker Proc.	Direkte Ablenkung	Ablenkung nach der Inversion
Gatinais. Juli 1883 . . .	65,75	6,18	— 9,05°	— 10,75°
Oesterr.-Ungarn. Juli 1883	67,17	7,58	— 13,70°	— 15,40°
Rosario. Januar 1883 . .	75,00	2,24	— 11,80°	— 13,10°
Chili. Januar 1883 . . .	73,05	4,55	— 14,15°	— 14,85°
Italien. September 1883 .	70,37	5,77	— 8,55°	— 12°
Tyrol	65,75	5,07	— 14,25°	— 13,20°(?)
Reiner Handelshonig . .	73,43	3,20	— 9,65°	—
Normandie. Juli 1884 . .	79,39	0	— 9,25°	—
Verdun. August 1884 . .	71,21	6,46	— 4,30°	—

C. Amthor[2]) fand, dass Waldhonige aus den Vogesen in 5-procentiger Lösung bis 1° 36′ nach rechts drehten und zwar um so stärker, je mehr dieselben den von Coniferen gesammelten dunkeln Honig enthielten. Die Proben enthielten Spuren von Chlor und Schwefelsäure und gaben mit Alkohol einen milchigen Niederschlag.

W. Lenz[3]) löst 30 Grm. Honig in 60 Grm. Wasser; mit der Westphal'schen Wage bestimmt, soll das Eigengewicht der Lösung nicht unter 1,111 betragen. Zur Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes werden 5 Grm. der Lösung verdunstet und bei 100 bis 105° getrocknet. Nach dem Verbrennen des Trockenrückstandes erhält man das Gewicht der Asche. Sollte der Honig Sand oder Mineralpulver oder ungewöhnlich viel Unlösliches enthalten, so müssen Trockensubstanz und Asche mit 1 bis 2 Grm. einer möglichst gut durchgemischten Durchschnittsprobe des Honigs bestimmt werden. Zur Bestimmung des optischen Drehungsvermögens werden 50 Kubikcentim. der Honiglösung mit 3 Kubikcentim. Bleiessig und 2 Kubikcentim. concentrirter Natriumcarbonatlösung versetzt und die Filtrate darauf im 220 Millim. langen Rohre des grossen Wild'schen Polaristrobometers bei Natriumlicht polarisirt. Bei reinen Bienenhonigen ist eine geringere Drehung als —6° 30′ noch nicht vorgekommen[4]).

Zur Untersuchung von echtem Bienenhonig hat E. Sieben[5]) 14 Grm. Honig in etwa 200 Kubikcentim. heissem Wasser gelöst, mit 2 Kubikcentim. Eisenacetatlösung versetzt, aufgekocht, nach dem Erkalten auf 1 Liter gebracht und das Filtrat zum Titriren verwendet. Der Rohrzuckergehalt des Honigs wurde bestimmt aus dem Unterschiede

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1884 S. 459.
2) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 361.
3) Chemikerzeit. 1884 S. 613; Dingl. polyt. Journ. 255 S. 441.
4) Diese Angabe ist nicht richtig; vgl. Pharm. Centralh. 1885 S. 91.
5) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 865.

der Zuckermenge, ermittelt nach der Meissl'schen Methode als Invertzucker vor und nach der Inversion der Saccharoselösung mit verdünnter Salzsäure. Zu diesem Behufe wurden 15 Grm. Honig zu 500 Kubikcentim. gelöst, davon 200 Kubikcentim. oder 6 Grm. Honig zu 500 Kubikcentim. verdünnt und diese 1,2 Grm. Honig in 100 Kubikcentim. enthaltende Lösung zur Invertzuckerbestimmung benutzt; andererseits wurden 200 Kubikcentim. der ersten Lösung = 6 Grm. Honig, entsprechend der für die Inversion von Rohrzucker aufgestellten Vorschrift Soxhlet's, mit 150 Kubikcentim. Wasser und 50 Kubikcentim. $^1/_5$-Normalsalzsäure versetzt, 30 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt, mit 19 Kubikcentim. $^1/_2$-Normalnatron neutralisirt und zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt. Von der letzteren sowie von der nicht invertirten Lösung — jede 1,2 Grm. Honig in 100 Kubikcentim. Flüssigkeit enthaltend — dienten 25 Kubikcentim. zur Bestimmung des Invertzuckers nach Meissl, indem die Probe mit 50 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung und 25 Kubikcentim. Wasser 2 Minuten im Kochen erhalten und das in bekannter Weise gewogene Kupfer nach folgender Tabelle:

Invertzucker Milligr.	245	225	200	175	125	100	75	70
Kupfer . . „	428,2	400,8	360,3	270,8	233,2	188,9	129,9	96,0

auf Invertzucker berechnet wurde. Der Mehrgehalt an Invertzucker in der mit Salzsäure behandelten Lösung, bezogen auf 100 Honig, mit 0,95 multiplicirt, ergab den Gehalt des Honigs an Rohrzucker in Procent. Zur Bestimmung des Wassergehaltes des Honigs wurden etwa 2,5 Grm. mit 10 bis 12 Grm. ausgeglühtem Seesand in einer Glasschale mittels eines mitgewogenen Glasstäbchens verrührt, 6 Stunden lang bei 50 bis 60° und weitere 12 Stunden bei 96 bis 97° im Vacuum getrocknet. — Bei der Ausführung von Versuchen, welche angestellt wurden, etwa vorhandene dextrinartige Stoffe des Honigs in Traubenzucker nach der Sachsse'schen Verzuckerungsmethode mittels Salzsäure überzuführen, zeigte sich, dass der Gesammtzucker des reinen Honigs in einem Falle von 73,26 auf 61,68 Proc. fiel, während bei einem mit Rohrzucker versetzten Honig, mit 19,45 Proc. Rohrzuckergehalt, der Gehalt an reducirenden Zuckerarten von 56,39 Proc. nur auf 57,65 Proc. stieg. Es ist also durchaus unzulässig aus der Differenz im Reductionsvermögen des Honigs vor und nach der Behandlung mit so viel Salzsäure als zur Ueberführung des Dextrins in Traubenzucker nöthig ist, auf An- oder Abwesenheit von Dextrin im Honig zu schliessen. Bei dieser Behandlung färbten sich die anfänglich farblosen Honiglösungen braun. — Zur Zerstörung der Lävulose werden 100 Kubikcentim. einer Lösung, welche 2,5 Grm. eines Gemisches von Traubenzucker und Lävulose enthält, mit 60 Kubikcentim. Sechsfach-Normalsalzsäure 3 Stunden lang in einem Kolben erhitzt, welcher sich in einem kochenden Wasserbade befindet und durch einen eingehängten Trichter lose verschlossen ist. Die nach Verlauf dieser Zeit sofort abgekühlte Flüssigkeit wird mit 56 bis 58 Kubikcentim. Sechsfach-Normalnatronlauge neutralisirt auf 250 Kubik-

centim. aufgefüllt und 25 Kubikcentim. der filtrirten Lösung zur Traubenzuckerbestimmung nach Allihn verwendet. Bei der Untersuchung von Honigproben fanden sich Unterschiede zwischen der nach dem Sachsse-Fehling'schen Verfahren ermittelten und der nach Lävulosezerstörung gefundenen Traubenzuckermenge von —2,44 bis +2,29. Diese Abweichungen sind zum Theile auf die theilweise Zerstörung von Traubenzucker und nicht völlige Zersetzung der Lävulose, zum Theile wahrscheinlich auch darauf zurückzuführen, dass immer gleiche Honigmengen, anstatt gleiche Zuckermengen, zu den Verfahren benutzt wurden (vergl. S. 751 und 872).

Bei der Untersuchung von 60 Honigproben, von denen 40 in folgender Tabelle (S. 1046) zusammengestellt sind, fanden sich in 11 Proben Traubenzucker und Lävulose nahezu in dem Verhältnisse wie im Invertzucker, d. h. zu gleichen Theilen. In 12 Fällen überwog der Traubenzucker und zwar fanden sich bis 44,71 Proc. Traubenzucker auf 33,92 Proc. Lävulose. Meist war mehr Lävulose vorhanden; es trafen höchstens auf 22,23 Traubenzucker 46,89 Lävulose. Zuckerlösungen, welche Traubenzucker und Lävulose in anderem Verhältnisse enthalten als zu gleichen Theilen, besitzen ein anderes Reductionsvermögen als Invertzuckerlösungen; der Unterschied ist um so grösser, je mehr das Verhältniss beider Zuckerarten sich von dem des Invertzuckers entfernt. Man findet wegen des geringeren Reductionsvermögens der Lävulose, im Falle mehr Traubenzucker vorhanden ist als Lävulose, mehr, und falls mehr Lävulose als Traubenzucker vorhanden ist, weniger reducirenden Zucker als in Wirklichkeit zugegen ist, wenn man die Haniglösung mit Fehling'scher Lösung titrirt und die Menge des Zuckers nach dem Reductionsvermögen des Invertzuckers berechnet. Für die meisten praktischen Zwecke wird, da der Unterschied nur in wenigen Fällen 0,5 Proc. und darüber beträgt, die Bestimmung des reducirenden Zuckers im Honig als Invertzucker genügen. 27 Proben enthielten keinen Rohrzucker, 21 Proben enthielten unter 2, 12 Proben über 2 Proc. Rohrzucker, der grösste Gehalt an Rohrzucker betrug 8,22 Proc. Die Menge des im Honig enthaltenen Rohrzuckers dürfte wohl mit dem Alter des Honigs, mit der Temperatur des Aufbewahrungsortes u. dgl. im Zusammenhange stehen, da die immer vorhandenen freien Säuren, sowie ein Gehalt des Honigs an invertirendem Ferment, den Rohrzucker nachträglich in Invertzucker verwandeln können. Der Wassergehalt schwankte zwischen 16,28 und 24,95 Proc. und der Nichtzuckergehalt zwischen 1,29 und 8,82 Proc. Den Winter über in einem ungeheizten Raume aufbewahrt, waren alle Proben mehr oder weniger krystallinisch erstarrt. Die Schnelligkeit des Krystallisirens hängt von dem Verhältnisse, in welchem Traubenzucker und Lävulose im Honig enthalten sind, von dem Wassergehalte sowie von dem Gehalte und der Natur des Nichtzuckers ab. Wahrscheinlich wird in mehreren Fällen ein höherer Nichtzuckergehalt des Honigs zum Theile auf Wachs zurückzuführen sein. — Je 25 Grm. Honig gelöst in 150 Kubikcentim. Wasser mit 12 Grm. von Stärke freier Presshefe ver-

Durch Titriren mit Fehling'scher und Sachsse'scher Lösung gefunden		Nach dem Titriren mit Fehling'scher Lösung berechneter Invertzucker	Rohrzucker	Gesammtzucker	Wasser	Trockensubstanz	Nichtzucker	Traubenzucker gefunden durch Zerstören der Lävulose mit Salzsäure	
Traubenzucker	Lävulose								mehr oder weniger als Traubenzucker nach Fehling u. Sachsse + Traubenzucker aus Rohrzucker abgespaltet
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
33,30	40,00	73,12	1,95	75,25	19,21	80,79	5,54	34,20	+ 0,90
37,20	40,80	77,94	0,15	78,15	17,77	82,23	4,08	36,40	— 0,80
36,48	37,24	73,70	3,44	77,16	16,68	83,32	6,16	35,80	— 2,14
36,46	32,15	68,85	8,22	76,83	16,28	83,72	6,89	38,90	— 1,88
35,45	40,05	75,40	0,97	76,47	22,16	77,84	1,37	36,82	+ 0,87
37,40	37,00	74,49	0,65	75,05	18,60	81,40	6,35	35,31	— 2,44
37,00	38,30	75,32	0,21	75,51	21,62	80,38	2,87	37,06	— 0,05
34,20	44,10	78,00	0,10	78,40	19,01	80,99	2,59	34,77	+ 0,52
31,80	43,40	74,83	0,43	75,63	18,62	81,83	5,75	34,02	+ 1,98
43,35	34,50	78,35	0,70	78,55	17,05	82,95	4,40	41,74	— 1,87
39,54	39,69	79,31	0,10	79,33	18,48	81,52	2,19	38,00	— 1,59
33,02	41,00	73,79	0,33	74,35	19,52	80,48	6,13	34,77	+ 1,56
37,50	35,70	73,35	0,00	73,20	19,09	80,91	7,71	39,65	+ 2,15
44,71	33,92	79,12	0,00	78,63	17,05	82,95	4,32	42,89	— 1,73
37,20	33,30	70,72	0,00	70,50	21,97	78,03	7,53	39,31	+ 2,11
31,10	44,30	74,97	2,49	77,89	16,71	83,29	5,40	32,20	— 0,21
43,05	33,40	76,90	1,52	77,97	16,72	83,28	5,31	41,80	— 2,05
33,94	36,65	70,53	5,65	76,24	20,32	79,68	3,44	37,54	+ 0,63
32,84	36,99	69,74	4,17	74,60	21,41	78,59	3,99	36,00	+ 0,65
27,39	42,81	69,60	0,00	70,20	22,59	77,41	7,21	28,85	+ 1,46
36,89	42,83	79,57	2,02	81,74	16,33	83,67	1,93	35,90	— 2,05
38,06	39,86	77,94	0,00	77,92	20,79	79,91	1,29	39,85	+ 1,79
36,98	38,36	75,36	3,15	78,49	19,45	80,55	2,06	39,54	+ 0,90
36,91	35,15	72,15	3,82	75,88	21,52	78,48	2,60	40,00	+ 1,08
34,84	38,31	73,10	0,35	73,50	22,51	77,49	3,99	35,85	+ 0,81
36,11	39,52	75,58	0,71	76,34	21,27	78,73	2,39	36,60	+ 0,12
39,79	34,12	74,24	1,22	75,13	18,81	81,19	6,06	40,22	— 0,21
34,24	41,87	75,88	1,24	76,35	17,84	82,16	5,81	36,77	+ 1,88
28,11	46,79	74,26	0,00	74,90	20,86	79,14	4,24	29,13	+ 1,02
29,20	39,71	68,71	0,00	68,91	24,62	75,38	6,47	28,00	— 1,20
41,95	33,38	75,74	0,00	75,33	20,36	79,64	4,31	39,77	— 2,18
41,43	33,74	75,59	0,00	75,17	20,00	80,00	4,83	41,74	+ 0,31
32,16	39,25	71,22	0,00	71,41	21,08	78,92	7,51	34,34	+ 2,18
34,70	40,02	74,59	0,00	74,72	21,51	78,49	3,77	36,54	+ 1,84
35,45	40,05	75,41	0,00	75,50	20,17	79,83	4,33	37,54	+ 2,09
32,27	39,47	71,54	4,00	75,74	19,02	80,98	5,24	36,00	+ 1,57
24,27	45,35	68,89	0,95	70,57	20,61	79,39	8,82	26,57	+ 1,80
26,86	43,85	69,93	0,00	70,71	21,24	78,76	8,05	29,07	+ 2,21
22,23	46,89	68,25	0,00	69,12	24,95	75,05	5,93	24,25	+ 2,02
37,68	36,73	74,41	0,00	74,41	21,40	78,60	4,19	36,60	— 1,08
Mittel 34,71	39,24	70,30	1,08	75,02	19,98	80,03	5,02		

setzt, sind nach 2tägiger Gährung bei Zimmertemperatur vollständig vergohren. Die mit Thonerdehydrat geklärte und filtrirte rückständige Lösung ist vollständig wirkungslos gegen polarisirtes Licht, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, auch nachdem sie nach Art der Stärke- oder Dextrinverzuckerung mit Salzsäure erhitzt ist. Verdünnte Honiglösung, in welcher der vorhandene Rohrzucker vorher in Invertzucker übergeführt war, mit Fehling'scher Lösung in geringem Ueberschusse gekocht, enthält dann nichts mehr, was mit grösseren Mengen Salzsäure erhitzt, Fehling'sche Lösung reducirende Stoffe liefern.

Von den bisher für den Nachweis eines Stärkezuckersyrup-Gehaltes im Honig vorgeschlagenen Methoden kann keine Anspruch auf Zuverlässigkeit machen. Es wurde vorgeschlagen, den nie fehlenden Gysgehalt des Stärkezuckersyrups als Anhaltspunkt für den Nachweis eines solchen Zusatzes zu benutzen; reiner Honig soll keine Schwefelsäurereaction geben. Von 12 untersuchten unzweifelhaft echten Honigproben gaben 5, nachdem sie mit etwas Wasser verdünnt und mit wenig Salzsäure angesäuert waren, auf Zusatz von Chlorbaryum eine schwache, 2 dagegen eine starke Trübung. Es kann also der Schwefelsäuregehalt eines Honigs durchaus nicht auf eine stattgefundene Verfälschung desselben bezogen werden. Oder es soll der Honig in seinem 2fachen Volumen Wasser gelöst und dann mit Alkohol versetzt werden, welcher anwesendes Dextrin fällen soll. Aber auch in reinem Honig entsteht durch Alkohol eine Fällung von Eiweissstoffen u. dgl., welche manchmal ziemlich bedeutend ist. Ein einigermaassen sicherer Nachweis von Stärkezuckersyrup ist auch hiernach nicht möglich. Maltoselösung erlangt nach der Behandlung mit Fehling'scher Lösung und darauf folgendem Erhitzen mit Salzsäure wieder ein Reductionsvermögen, welches der Differenz zwischen dem Reductionsvermögen der Maltose und jenem des Traubenzuckers gleichkommt (38 Proc. vom Reductionsvermögen des Traubenzuckers). In ähnlicher Weise verhalten sich die schwer vergährbaren Substanzen des Stärkezuckersyrups; 100 Grm. Gährrückstand mit einem Reductionsvermögen von 20 reduciren nach dem Erhitzen mit etwas überschüssiger Fehling'scher Lösung und darauf folgender Behandlung mit Salzsäure ebenso stark, als 76,5 Grm. Traubenzucker; 100 Grm. Stärkezuckersyrup in der gleichen Weise behandelt, reducirten ebenso viel Fehling'sche Lösung als 38,5 Grm. Traubenzucker. — Hiernach werden sich folgende Verfahrungsweisen aufstellen lassen, welche geeignet sind, für den Nachweis einer Verfälschung des Honigs mit Stärkezuckersyrup zu dienen:

1) Reiner Honig hinterlässt nach Vergährung der Zuckerarten keine Substanzen, welche optisch activ sind. Stärkezuckersyrup hinterlässt schwer vergährbare dextrinartige Stoffe, welche den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ablenken. 25 Grm. Honig werden in etwa 160 Kubikcentim. Wasser gelöst und mit 12 Grm. von Stärke freier Presshefe versetzt. Nach 48stündigem Vergähren bei mittlerer Zimmer-

temperatur wird nach Zusatz von Thonerdehydrat zu 250 Kubikcentim. aufgefüllt, 200 Kubikcentim. des klaren Filtrates werden auf 50 Kubikcentim. abgedampft und im 200-Millim.-Rohr polarisirt. Dieses Verfahren erweist sich als sehr gut geeignet, um mehr als 5 Proc. betragende Verfälschungen des Honigs mit Stärkezuckersyrup nachzuweisen. Zur quantitativen Bestimmung der zugesetzten Menge erscheint die Methode wegen der Vergährbarkeit des Dextrins wenig geeignet, oder nur dann anwendbar, wenn gleichzeitig Vergleichsproben von bekanntem Stärkezuckersyrupgehalte nach der gleichen Weise untersucht werden.

2) Der Gährrückstand von reinem Honig, mit Salzsäure nach Art der Dextrinverzuckerung erhitzt, gibt keinen reducirenden Zucker; der Gährrückstand von Stärkezuckersyrup liefert, auf gleiche Weise behandelt, Zucker. Von der obigen zum Polarisiren dienenden Flüssigkeit werden 25 Kubikcentim. mit 25 Kubikcentim. Wasser und 5 Kubikcentim. concentrirter Salzsäure 1 Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt, zu 100 Kubikcentim. aufgefüllt und in 25 Kubikcentim. der Lösung der Zuckergehalt als Traubenzucker nach Allihn bestimmt. Der so gefundene Zuckergehalt mit 40 multiplicirt, ergibt die auf den Gährrückstand von 100 Grm. Honig entfallende Menge Traubenzucker. Auch dieses Verfahren lässt einen Stärkezuckersyrupzusatz von über 5 Proc. zum Honig mit Sicherheit erkennen. Waren jedoch die Bedingungen bei der Vergährung ungünstige; so kann ein kleiner Rest unvergohrener Zucker hier zu einer Täuschung Veranlassung geben, indem der genannte Zuckerrest für Zucker, entstanden aus dextrinartigen Verbindungen, gehalten werden könnte. Man vermag sich nun in der Weise zu helfen, dass das Reductionsvermögen des Honigrückstandes vor der Behandlung mit Salzsäure bestimmt wird; ist dasselbe grösser oder ebenso gross vor der Behandlung mit Salzsäure als nach dieser, so hat man es mit einem unvergohrenen Zuckerrest zu thun; denn durch das Erhitzen mit Salzsäure wird die schwerer vergährbare Lävulose mehr oder weniger zerstört; es sinkt also das Reductionsvermögen des Gährrückstandes. Findet man das Reductionsvermögen erheblich vergrössert, so muss Zucker aus dextrinartigen Stoffen gebildet worden sein. — Bei dem ersten Verfahren wird ein kleiner Rest unvergohrenen Honigzuckers keinen Nachtheil für die Beurtheilung der Echtheit mit sich bringen, weil der unvergohrene Zucker linksdrehend ist, deshalb also den Grad der Rechtsdrehung wohl um ein geringes abschwächen, nicht aber, allein vorhanden, die Anwesenheit von rechtsdrehendem Dextrin vortäuschen kann. Auf keinen Fall wird man auch bei der Untersuchung des Gährrückstandes auf sein Zuckerbildungsvermögen einem Irrthum ausgesetzt sein, wenn man anstatt einer 2- eine 3tägige Gährdauer anwendet.

3) Der Traubenzuckergehalt des reinen Honigs, welcher durch Vereinigung der Fehling'schen mit der Sachsse'schen Zuckerbestimmungsmethode gefunden wird, weicht nicht mehr als $\pm$ 2,5 von dem

Betrage ab, welcher sich nach dem mitgetheilten Verfahren der Lävulosezerstörung durch Salzsäure ergibt. Die Dextrine des Stärkezuckersyrups werden durch gleiche Behandlung mit concentrirter Salzsäure fast vollständig in Traubenzucker verwandelt. In einem mit Stärkezuckersyrup versetzten Honig wird also nach der Zerstörung der Lävulose in Folge der gleichzeitigen Bildung von Traubenzucker, mehr Traubenzucker gefunden werden, als ursprünglich vorhanden war und nach Sachsse-Fehling ermittelt wurde. Das Verfahren ist nicht geeignet für eine genauere Schätzung des Stärkezuckersyrupgehaltes im Honig und nur dann zur Feststellung der Fälschung anwendbar, wenn der Stärkezuckersyrupgehalt im Honig mindestens 10 Proc. beträgt.

4) Honiglösungen, deren Rohrzucker vorher in Invertzucker verwandelt ist, mit so viel Fehling'scher Lösung erhitzt, dass diese im Verhältniss zum Gesammtzucker in geringem Ueberschuss sich befindet, enthält nach dieser Behandlung keine Substanzen mehr, welche nach Art der Dextrinverzuckerung mit Salzsäure erhitzt, Zucker liefern. Stärkezuckersyruplösungen der gleichen Behandlung unterzogen, geben für je 100 Grm. Syrup nahezu 40 Grm. Traubenzucker. — 14 Grm. Honig werden in etwa 450 Kubikcentim. Wasser gelöst, mit 20 Kubikcentim. Halbnormal-Säure zur Ueberführung des allenfalls vorhandenen Rohrzuckers in Invertzucker $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erhitzt, neutralisirt, zu 500 Kubikcentim. aufgefüllt, so dass eine etwa 2procentige Invertzuckerlösung erhalten wird. 100 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung werden mit dieser Zuckerlösung titrirt (von der Lösung reinen Honigs werden 23 bis 26 Kubikcentim. verbraucht). Nach diesem Titrirungsergebnisse werden 100 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung mit 0,5 Kubikcentim. Honiglösung weniger gekocht, als zur Reduction allen Kupfers erforderlich wäre. Man filtrirt durch ein Asbestfilterrohr, wäscht mit etwas heissem Wasser nach, neutralisirt das Filtrat mit concentrirter Salzsäure, fügt hierauf ein 0,1 Volumen concentrirter Salzsäure hinzu, erhitzt 1 Stunde im kochenden Wasserbade, neutralisirt mit concentrirter Natronlauge, deren Neutralisationswerth gegenüber der concentrirten Salzsäure bekannt ist, bis auf einen geringen Säureüberschuss und füllt zu 200 Kubikcentim. auf. Die erkaltete Lösung scheidet bei kräftigem Schütteln Salze aus (hauptsächlich Weinstein in Folge des geringen Säureüberschusses). 150 Kubikcentim. der filtrirten Lösung werden mit 120 Kubikcentim. Fehling'scher Lösung und 20 Kubikcentim. Wasser erhitzt und aus dem gewogenen Kupfer der Traubenzucker nach Allihn berechnet. — Bei der Untersuchung reinen Honigs finden sich höchstens 2 Milligrm. Kupfer im Asbestrohre. Bei Verfälschung des Honigs mit Stärkezuckersyrup, von der Beschaffenheit des hier verwendeten, welcher 38,5 bis 39,0 Proc. Traubenzucker nach der angeführten Behandlung liefert, wird dann Kupfer gewogen, wenn reiner Honig 75 Proc. Gesammtinvertzucker enthält und derselbe verfälscht ist mit:

Stärkezuckersyrup	Kupfer
10 Proc.	40 Milligrm.
20	90
30	140
40	195
50	250
60	330
70	410
80	500

Nach dieser Methode kann der geringste Zusatz von Stärkezuckersyrup im Honig mit grösster Sicherheit erkannt werden und diese Methode ist am ehesten geeignet, einen zuverlässigen Anhaltspunkt für eine genauere Schätzung des stattgehabten Zusatzes zu bieten, da die Stärkezuckersyrupsorten des Handels, wenn man von der äusseren Beschaffenheit absieht, von sehr gleicher Zusammensetzung sind. — Folgende Tabelle (S. 1051) zeigt die Analysen einiger offenbar verfälschter Proben.

Milch, Butter und Käse.

Durch Verfütterung eingesäuerter Rübenschnitzel an Milchkühe wurde nach Schrodt[1]) der Geschmack der Milch nicht beeinflusst, der Fettgehalt derselben betrug aber nur 2,3 Proc. Die daraus erzielte Butter wurde sehr verschieden beurtheilt.

A. Andouard[2]) spricht sich für die Fütterung der Schnitzel aus; der Fettgehalt der Milch wurde bei seinen Versuchen durch diese Fütterung gesteigert.

F. Hueppe[3]) untersuchte die Zersetzung der Milch durch Mikroorganismen. Setzt man eine rohe, noch amphoter oder schwach sauer reagirende, aber noch nicht geronnene Milch höheren Temperaturen aus, überlässt sie einige Zeit sich selbst bei Zimmertemperatur, so beginnt mit zunehmender Säuerung und der durch die Milchsäure herbeigeführten Gerinnung eine Mikroorganismenform vorzuherrschen, ohne dass jedoch die anderen Formen ganz verschwinden. Säet man die erstere auf Nährgelatine aus und impft mit den auf der Gelatine entstehenden Colonien sterilisirte Milch, so tritt bei Brüttemperatur Säurebildung und Coagulation innerhalb 24 Stunden ein und in der Milch sieht man nur eine einzige Form. Makroskopisch charakteristisch für das Verhalten dieser Organismen ist, dass die Milch im Reagirglase je nach der Menge der eingebrachten Keime in etwa 15 bis 24 Stunden fast gleichmässig gelatinös erstarrt in einer von der Wirkung anderer Säuren wohl unterschiedenen Weise; es ist nichts von gröberen oder feineren Flocken zu sehen. In einigen feinen Spalten dieser homogen erscheinenden Massen sitzen Blasen reiner Kohlensäure. Nach

1) Milchzeit. 1884 S. 493.
2) Compt. rend. 99 S. 443.
3) [illegible] d. Kaiserl. Gesundheitsamte 2 S. 309.

Durch Titriren mit Fehling-scher und Sachsse'-scher Lösung gefunden: Traubenzucker	Durch Titriren mit Fehling-scher und Sachsse'-scher Lösung gefunden: Lävulose	Nach dem Titriren mit Fehling'scher Lösung berechneter Invertzucker	Rohrzucker	Gesammtzucker	Wasser	Trockensubstanz	Nichtzucker	Traubenzucker gefunden durch Zerstörung der Lävulose mit Salzsäure	mehr oder weniger als Trbn.-zckr. nach Fehling Sachsse + Trbn.-zucker aus vorhand. Rohrzckr. abgespalt.	Drehungsvermögen nach dem Vergähren im 200-Millimeter-Rohr	Der Gährrückstand von 100 Grm. Honig lieferte mit Salzsäure verzuckert Traubenzucker	Nach Methode 4 Kupfer gewogen	Bemerkungen
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Kreisgrade	Proc.	Mgrm.	
—	—	56,39	19,45	76,84	20,85	79,15	2,31	—	—	0,0	0,0	0	Mit Rohrzucker gefälscht.
25,63	25,42	51,05	10,62	61,67	36,48	63,52	1,85	33,05	+ 1,73	0,0	0,0	0	Mit Rohrzucker und Wasser verfälscht.
37,20	31,80	69,18	—	69,00	18,54	81,46	12,46	44,40	+ 7,20	+4,4	4,2	66	Mit etwa 15 Proc. Stärkezuckersyrup gefälscht.
21,75	19,60	41,30	—	41,35	18,65	81,35	40,00	43,60	+ 21,85	+25,0	12,4	366	Mit etwa 65 Proc. Stärkezuckersyrup gefälscht.
34,61	23,89	58,83	—	58,50	17,81	82,19	23,69	51,43	+ 16,82	+13,0	7,6	196	Mit etwa 40 Proc. Stärkezuckersyrup gefälscht.
25,47	23,51	49,04	7,06	56,04	19,94	80,06	24,02	52,90	+ 22,71	+17,4	8,2	192	Mit etwa 40 Proc. Stärkezuckersyrup und ausserdem mit Rohrzucker gefälscht.
21,92	12,83	35,00	—	34,75	18,12	81,88	57,13	56,02	+ 34,10	+34,0	15,2	492	Mit etwa 80 Proc. Stärkezuckersyrup gefälscht.
30,00	22,30	52,56	—	52,30	19,73	80,27	27,97	55,70	+ 20,70	+25,2	9,4	253	Mit etwa 50 Proc. Stärkezuckersyrup gefälscht.

einigen Tagen sammelt sich ein wasserklares Serum auf dem sich zusammenziehenden Coagulum. — Durch diese Bakterien wird der Milchzucker in Rohrzucker, Mannit, Dextrose, Milchsäure und Kohlensäure verwandelt. Peptonisirende Eigenschaften besitzen die Bakterien nicht. Unter 10° hört die Entwickelungsfähigkeit derselben auf; zwischen 35 und 42° erreicht sie das Maximum, um zwischen 45,3 und 45,5° wieder aufzuhören. — Die schon längere Zeit bekannten Buttersäurebacillen bringen das Caseïn der Milch zunächst labartig zur Gerinnung, alsdann lösen sie das geronnene Albuminat wieder auf und führen es in Pepton und andere Spaltungsprodukte über. Temperaturen, welche die Milchsäurebacillen vernichten, zerstören die Sporen der Buttersäurebacillen nicht, so dass die zersetzende Wirkung derselben sich auch noch in scheinbar sterilisirter Milch bemerkbar macht. — Bezüglich des Bacillus der blauen Milch, ergab sich, dass die rein kultivirten, blaues Pigment bildenden Bakterien sich in der Milch fortpflanzen und sich durch Theilung und Sporenbildung erhalten. Die Milch wird hierdurch nicht sauer, sondern allmählich alkalisch gemacht und daher nie zur Gerinnung gebracht. Der in der Milch aus dem Caseïn gebildete blaue Farbstoff ist bei Abwesenheit einer Säure nicht intensiv blau, sondern schiefergrau bis mattblau; durch Säuren wird er in ein intensives Blau übergeführt. Die Zeit des Kochens ist auf den Verlauf der Bläuung nur insofern von Bedeutung, als bei einem bis zum sicheren Sterilisiren fortgesetzten Kochen die unterstützende Säurewirkung in Wegfall kommt; auch in gekochter Milch tritt durch Reinkulturen unter allen Umständen eine Farbenänderung ein. Aus weinsaurem Ammonium wird durch die Thätigkeit der Bacillen in der Regel ein dem Farbstoffe der blauen Milch nahestehender grüner Farbstoff gebildet, welcher nur eine niedrigere Oxydationsstufe des blauen darstellt. Nach den Versuchen Hueppe's sind die aufgefundenen Bacillen nicht nur die constanten Begleiter, sondern auch die Ursache der blauen Milch (vgl. J. 1883. 975). — Ein Bacillus, welcher dem der blauen Milch auffallend glich, rief jedoch nur eine Grünfärbung der oberen Partien der Milch hervor. Ferner wurde ein Bacillus beobachtet, welcher in sterilisirter Milch auf dem Rahm intensiv himmelblaue Flecke hervorruft und bewirkt, dass sich das Caseïn nach einigen Tagen anfängt auszuscheiden. — Bezüglich des Bacillus der schleimigen Milch ergab sich, dass in sterilisirter Milch nach Impfung mit diesem Organismus zuerst eine Ausscheidung des Caseïns eintritt, dann eine Verflüssigung des ausgeschiedenen Caseïns, welche aber nicht wie bei den Buttersäurebacillen bis zur vollständigen Lösung desselben geht, sondern noch einen grösseren oder geringeren Theil mehr oder minder unverändert lässt. Zwischen dem Caseïn und der Rahmschicht bildet sich allmählich eine gelbliche, schwach alkalisch werdende Flüssigkeit mit starker Peptonreaction. Die Rahmschicht bildet sodann eine schmierige, schleimige, fadenziehende Masse, ebenso sind die Caseïncoagula am Boden der Flüssigkeit von einer schleimigen Hülle überzogen, welche reichlich

Bacillen enthält. — Oidium lactis, welcher vielfach als Ursache der Milchsäuregährung betrachtet wird, kann dieses durchaus nicht sein, da sterilisirte Milch nach Impfung mit Reinkulturen dieses Pilzes flüssig bleibt, nicht sauer wird, sondern im Gegentheil allmählich schwach alkalische Reaction annimmt. Von einer Auffassung des Oidium lactis als Milchsäureferment kann demnach nicht die Rede sein, höchstens kann eine indirekte Betheiligung bei der spontanen Milchsäurebildung insofern in Frage kommen, als dieser Pilz einen Theil der von den Milchsäureorganismen gebildeten Säure aufbraucht und dadurch die Säurebakterien in den Stand setzt, etwas mehr Zucker in Milchsäure überzuführen.

Die Aschen von Kuhmilch untersuchte M. Schrodt[1]). Von den mitgetheilten Analysen mögen nur folgende angeführt werden:

	Stallfütterung			Weidegang			
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kali	25,81	26,94	25,18	26,30	26,17	22,55	24,90
Natron	11,78	10,39	10,09	11,97	11,42	10,65	10,26
Kalk	19,71	21,81	21,09	21,26	20,93	23,57	21,77
Magnesia	2,77	2,75	2,75	3,15	1,78	2,66	1,90
Eisensesquioxyd	0,13	0,21	0,05	0,08	0,11	Spuren	0,10
Schwefelsäure	4,07	4,15	3,75	4,38	4,20	3,92	4,30
Phosphorsäure	23,11	23,11	24,61	22,41	23,59	26,51	25,41
Chlor	16,15	13,15	15,94	14,16	14,81	13,48	14,52
	103,53	102,51	103,46	103,71	103,01	103,34	103,16
ab Sauerstoff für Chlor	3,62	3,00	3,60	3,20	3,34	3,04	3,24
	99,91	99,51	99,86	100,51	99,67	100,30	99,92

G. Schröder[2]) bestätigt die Contraction der frischen Milch (vgl. J. 1883. 971).

Die Küchenmilchwaage von H. Selbach in Hagen (D. R. P. Nr. 27 241) besteht aus einem hohlen luftdicht geschlossenen Gefäss A (Fig. 289), welches aus zwei Kugelhauben zusammengesetzt ist. Auf A ist der Scalestab B und unter A das auswechselbare und verstellbare Gewicht E angebracht.

Fig. 289.

Pile[3]) construirte ein Laktometer; — H. v. Peter[4]) meint, die Fettbestimmung in der Milch durch das Laktobutyrometer sei für praktische Zwecke empfehlenswerth.

N. Gerber[5]) zeigt, dass das Cremometer falsche Resultate geben muss, da sich die Milch sehr ungleich aufrahmt.

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. 55.
2) Pharm. Centralh. 1884 S. 316.
3) Americ. Journ. of Pharm. 13 S. 244.
4) Journ. für Landwirthschaft 32 S. 197.
5) Milchzeit. 1884 S. 2.

Wo es sich nach L. Liebermann[1]) um rasche und genaue Milchfettbestimmungen ohne Waage handelt, wird die aräometrische Methode von Soxhlet oder die volumetrische Methode angewendet werden müssen (vgl. J. 1883. 973).

Sambuc[2]) erwärmt 150 Kubikcentim. auf Wasserzusatz zu prüfende Milch auf etwa 50°, setzt 2 Kubikcentim. einer concentrirten alkoholischen Weinsäurelösung hinzu und bestimmt das specifische Gewicht des Serums; dasselbe soll nicht unter 1,027 betragen.

P. Vieth[3]) empfiehlt dasselbe Verfahren und gibt dazu gehörende Tabellen.

Ministerialverfügung vom 28. Januar d. J. betreffend die Regelung des Verkehrs mit Milch in Preussen[4]).

A. Behandlung der Milch seitens der Producenten und Verkäufer.

1. Durch passende Kühlung und Kühlvorrichtung ist thunlichst darauf hinzuwirken, dass die Milch weder bis zur Abfuhr nach dem Markte noch auf dem Transport säuert.

2. Das Aufbewahren der Milch in Gefässen, aus welchen dieselbe fremdartige Stoffe aufnehmen könnte (Gefässe aus Kupfer, Messing, Zink, Thongefässe mit schlechter Glasur, gusseiserne Gefässe mit bleihaltigem Email) ist zu verbieten.

3. Sollten im Hause der Milchproducenten oder Milchverkäufer oder auch in deren Nachbarschaft ansteckende Krankheiten herrschen, so ist zu berücksichtigen, dass eine Verschleppung der Ansteckungsstoffe mittels der Milch möglich ist. Personen, welche mit den betreffenden Kranken in Berührung kommen, dürfen sich daher mit der Milch gar nicht näher beschäftigen. Ueberhaupt sind alle Räume, welche für die Aufbewahrung der Milch bestimmt sind, stets sorgfältig rein zu halten und zu lüften; auch dürfen sie nur in einer angemessenen Entfernung von Schlaf- und Krankenzimmern liegen. Dieselben Vorsichtsmaassregeln sind bei den Verkaufsläden maassgebend, wo es sich ausserdem empfiehlt, die Milchgefässe nicht offen, sondern verschlossen aufzustellen.

4. Auch beim Reinigen der Milchgefässe können Ansteckungsstoffe in die Milch gelangen. Am sichersten ist dasselbe durch Ausdämpfen, d. h. durch heisse Wasserdämpfe und nachheriges Abtrocknen mit einem reinen Handtuche auszuführen.

5. Damit der Inhalt der einzelnen Milchgefässe von derselben Beschaffenheit ist, muss eine gründliche Durchmischung des zum Verkauf bestimmten Milchquantums vor dem Einfüllen in die Transportgefässe stattfinden. Als Transportgefässe dürfen nur gut gearbeitete hölzerne oder Weissblechgefässe zur Verwendung kommen. Die auf geschlossenen Milchwagen nach Aussen geleiteten Krahne müssen aus gut verzinntem Kupfer oder Messing bestehen.

B. Controlle der Milch seitens der Polizei-Behörde.

6. Die Milch ist vor der Probeentnahme gut zu mischen, auf äusseres Ansehen, Farbe, Geruch und Geschmack zu prüfen. Dann ermittelt man das specifische Gewicht, zu dessen Bestimmung die Scalen-Aräometer (Lactodensimeter) zu benutzen sind.

Für die Beurtheilung der Milch ist dasjenige specifische Gewicht maassgebend, welches dieselbe bei 15° besitzt; es ist demnach für die Feststellung des specifischen Gewichtes die Beobachtung der Milchtemperatur nach

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 476.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 5 S. 95.
3) Forschungen a. d. Gebiete d. Viehhalt. 1884 S. 332.
4) Reichs- und Staats-Anzeiger 1884.

Celsius und die Reduction der bei der gefundenen Temperatur abgelesenen Gradzahl des Aräometers auf 15° C. mittels einer für das benutzte Instrument gültigen Reductionstabelle erforderlich. — Die Resultate der Bestimmung des specifischen Gewichtes sind um so genauer, je weniger sich die Prüfung von dem Temperaturgrade, bei dem das Aräometer normirt ist, entfernt. Um auch die Ablesung möglichst genau vorzunehmen, muss das Aräometer mindestens 2 Minuten lang in der Milch schwimmend bleiben. — Ebenso ist nicht ausser Acht zu lassen, dass frisch gemolkene Milch bei Bestimmung des specifischen Gewichtes Zahlen liefert, welche um 0,5 bis 1,0° kleiner sind als diejenigen, welche in derselben Milch nach längerem Stehen (zuweilen schon nach 3 Stunden) beobachtet werden.

Alle Aräometer sind seitens der Polizeibehörde durch Sachverständige auf ihre Richtigkeit prüfen zu lassen. Desgleichen ist eine periodische Revision der Richtigkeit der geprüften Instrumente anzuordnen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes gewinnt an Werth, wenn bei einer vollen, nicht abgerahmten Milch die Durchschnittsgrade desselben für die betreffende Gegend vorher festgestellt worden sind und zugleich die aus dem äusseren Ansehen gewonnenen Kriterien einer normalen Milch Berücksichtigung finden. So könnte z. B. eine sehr fette Milch ein unter die äusserte Grenze fallendes specifisches Gewicht zeigen, aber trotzdem nicht zu beanstanden sein, wenn deren sonstige Eigenschaften für ihre gute Qualität sprächen. Umgekehrt kann eine Milch von dünner, wässriger Beschaffenheit bei einem sich der obersten Grenze näherndem specifischen Gewicht sofort den Verdacht eines Wasserzusatzes erregen.

7. Verfälschungen der Milch mit Stärke, Mehl, Dextrin, Zucker u. s. w. kommen kaum noch vor. Zusätze von Conservirungsmitteln — Natron carbon., Salicylsäure, Borsäure oder deren Salze — sind insofern bedenklich, als sie namentlich bei Kindern auf die Dauer gesundheitsschädlich einwirken können und eine missbräuchliche Verwendung leicht erfolgen kann. Am häufigsten ist die Verfälschung mit Wasser, welches der vollen ganzen, oder auch der halbabgerahmten Milch, d. h. der Mischmilch, von abgerahmter Abend- mit voller Morgen-Milch, seltener der Magermilch zugesetzt wird.

8. Bei der vollen ganzen Milch schwankt das specifische Gewicht je nach dem Rahmgehalt zwischen 1,029 bis 1,034. Bei der halbabgerahmten Milch ist es durchschnittlich um 0,002° höher und schwankt demnach zwischen 1,031 bis 1,036. Die Magermilch, ganz abgerahmte oder centrifugirte Milch, hat ein mehr oder weniger ins schwach Bläuliche spielendes Ansehen und zeigt nach dem Grade der erfolgten Entrahmung ein um 0,003, sogar bisweilen um 0,005° höheres Gewicht als die volle Milch; es schwankt zwischen 1,032 bis 1,037 und beträgt im Mittel 1,0345. — Hiernach lässt sich durch das specifische Gewicht allein die Zusammensetzung der Milch nicht immer mit Sicherheit beurtheilen. Um namentlich volle Milch von abgerahmter zu unterscheiden, bedarf es der Feststellung des Rahmgehaltes der zu untersuchenden Milch, deren Ausführung indess nur intelligenten Executivbeamten oder besonderen Sachverständigen überlassen werden kann, da sie Umsicht und Zeit erheischt. Es wird hierzu der Chevallier'sche Cremometer benutzt. In der Regel erhält man bei der vollen ganzen Milch eine Rahmschicht von 10 bis 14 Vol.-Proc., bei der halbabgerahmten Milch eine solche von 6 bis 8 Vol.-Proc., während die unter der Rahmschicht gebliebene Milch bei ersterer 2,5 bis 3,5, bei der halbabgerahmten Milch 1,5 bis 2° mehr am Aräometer zeigt als die ursprüngliche Milch vor Absetzung der Rahmschicht. Beträgt diese Differenz bei der vollen ganzen Milch weniger als 2°, so ist ein Zusatz von Wasser anzunehmen. Verhalten sich die Aräometergrade vor und nach dem Abrahmen richtig, liegt aber der Rahmgehalt unter 10 Vol.-Proc., so kann auf die Vermischung mit halbabgerahmter Milch geschlossen werden. Zeigen die Aräometergrade bei der halbabgerahmten Milch vor und nach der Absetzung der Rahmschicht das richtige, oben angedeutete Verhältniss, beträgt aber der Rahmgehalt weniger als 6 Vol.-Proc., so hat ein Zusatz von

ganz abgerahmter Milch stattgefunden. Sind dagegen diese Aräometergrade gleich, so lässt sich ein Zusatz von Wasser annehmen. — Die optische Methode der Fettbestimmung hat sich, insofern ihre Anwendung durch Nichtsachverständige in Betracht kommt, nicht bewährt und unterliegt begründeten Bedenken. Ebensowenig sind die Apparate, welche die Fertigstellung einer Aetherfettlösung erfordern, für die unmittelbare Controlle des Marktverkehrs verwendbar.

9. Aufgabe der Marktpolizei wird es vorzugsweise sein, nicht blos die Verfälschung der Milch mit Wasser zu verfolgen, sondern auch thunlichst darauf hinzuwirken, dass immer mehr die schlechte Milch vom Markte verdrängt und nach Maassgabe der örtlichen Verhältnisse das specifische Gewicht im Mittel für volle und ganze Milch, für halbabgerahmte und Magermilch festgestellt wird. Die Magermilch (ganz abgerahmte centrifugirte Milch) kann vom Marktverkehr nicht ganz ausgeschlossen werden. Sie ist nur für die Kinderernährung ganz ungeeignet, in Haushaltungen und zu gewerblichen Zwecken jedoch verwendbar. Um jeder Täuschung von vornherein vorzubeugen, ist der Milchverkäufer polizeilicherseits zu verpflichten, die verschiedenen Milchsorten (volle Milch, halbabgerahmte Milch, Magermilch) ausdrücklich als solche zu bezeichnen und auch die dafür bestimmten Milchgefässe durch eine deutliche und nicht abnehmbare Aufschrift zu kennzeichnen. Wo geschlossene Milchwagen im Gebrauch sind, ist die entsprechende Aufschrift auf diese an den betreffenden Krahnen anzubringen.

10. Gesundheitsgefährlich ist die bittere, schleimige, blaue oder rothe Milch, sowie die Milch von Kühen, die an Maul- und Klauenseuche, Perlsucht, Pocken, Gelbsucht, Rauschbrand, an Krankheiten des Euters, fauliger Gebärmutterentzündung, Ruhr, Pyämie, Septicämie, Vergiftungen, Milzbrand oder Tollwuth leiden und überhaupt wegen Krankheiten mit Arznei behandelt werden. — Gesundheitsgefährlich ist ferner die sogenannte Biestmilch (Colostrum-Milch), welche kurz vor oder nach dem Kalben gewonnen wird. Sowohl hinsichtlich der Menge, als auch der Beschaffenheit der einzelnen Bestandtheile zeigt sie der normalen Milch gegenüber erhebliche Abweichungen. Da sie namentlich bei Kindern leicht Verdauungsstörungen erzeugt, so ist ihr Verkauf in den ersten 3 bis 5 Tagen nach dem Kalben unstatthaft.

C. Endgültige Controlle.

Nachdem die specielle Untersuchung der Milch mit dem Nachweis der etwa zugefügten Conservationsmittel oder der Zusätze von Mehl, Stärke u. s. w. zum Dickermachen der dünnen abgerahmten Milch eingeleitet worden ist, wird die direkte Ermittelung der Milchbestandtheile die Hauptaufgabe sein, wenn in zweifelhaften Fällen die indirekte Bestimmung des Werthes der Milch nach dem specifischen Gewichte nicht ausreicht. Der mit der Controlle im Laboratorium vertraute Sachverständige hat zunächst die an der Verkaufsstelle vorgenommene Untersuchung der Milch zu wiederholen, daher namentlich das specifische Gewicht der Milch eventuell auch die Rahmmenge nochmals zu bestimmen.

Nach vorhergegangener Feststellung der Reaction der Milch handelt es sich vorzugsweise um die Bestimmung des Fettgehaltes und der Trockensubstanz nach Gewichtsprocenten. — In der vollen ganzen Milch kommt das Butterfett zwar durchschnittlich zu 3,3 Proc. vor; bei den vielfachen Schwankungen im Fettgehalte empfiehlt es sich jedoch, die unterste Grenze von 2,4 Proc. festzuhalten.

Die halbabgerahmte Milch zeigt in der Regel um die Hälfte weniger Fett als die volle ganze Milch. Gelegentlich liegt ihr Fettgehalt unter 1,5 Proc. Bei ganz abgerahmter Milch, wo die Entrahmung durch Stehenlassen der Milch erfolgt ist, findet sich ein Fettgehalt von durchschnittlich 0,7 Proc. Fett vor, während bei der centrifugirten Magermilch nur 0,3 Proc. Fett zurückbleibt.

Unter den verschiedenen Methoden der Fettbestimmung verdient in allen zweifelhaften Fällen der gewichtsanalytische Weg den Vorzug.

Die Trockensubstanz beträgt bei der vollen ganzen Milch durchschnittlich 12,25 Proc., kann aber zwischen 11 bis 14 Proc. schwanken. Aus gesundheitspolizeilichen Rücksichten darf die in den Verkehr kommende Milch niemals weniger als 10,9 Proc. Trockenbestandtheile enthalten. Bei der halbabgerahmten Milch gehen etwa $1^1/_2$ bis 2 Proc. je nach der Menge des Rahmverlustes ab. Bei der Magermilch beträgt die Trockensubstanz häufig noch 9 Proc.

Es erscheint sehr wünschenswerth, dass die mit der Controlle im Laboratorium betrauten Sachverständigen gleichzeitig die Verpflichtung übernehmen, die mit der polizeilichen Controlle der Marktmilch beauftragten Personen zu instruiren und die Untersuchungsweise auf ihre Zuverlässigkeit zu überwachen.

D. Die Stallprobe.

12. Unter Stallprobe versteht man die Prüfung der durch vollständiges Ausmelken und Durchmischen gewonnenen Milch aller derjenigen Kühe oder derjenigen Kuh, welche zur Gewinnung von Handelsmilch dienten, als die beanstandete Milch gemolken wurde. Dieselbe muss spätestens innerhalb dreier Tage in Gegenwart des mit der Controlle der Marktmilch beauftragten Beamten und zu der gleichen Zeit entnommen werden, zu welcher die beanstandete Milch gemolken wurde.

Die behördliche Untersuchung der unter diesen Vorsichtsmaassregeln aus dem Stalle des Producenten entnommenen Milchprobe wird dann erforderlich, wenn der Producent behauptet, dass die Milch von derselben Beschaffenheit sei, wie sie von den Kühen oder einer Kuh gewonnen und in den Verkehr gebracht worden sei. Bei der Stallprobe kann es sich demnach nur um die Beurtheilung einer vollen und ganzen Milch handeln.

Der Entlastungsbeweis der Stallprobe kann als misslungen gelten, wenn 1. seit dem Melken der beanstandeten Probe nachweislich zu einer Fütterungsmethode übergegangen ist, welche notorisch eine Verschlechterung der Milch zur Folge hat und wenn 2. zwischen der beanstandeten und der aus dem Stalle entnommenen Probe Differenzen in der Weise sich ergeben, dass das specifische Gewicht der Stallprobe um 2 Grade von demjenigen der beanstandeten Probe abweicht und dass 3. der Fettgehalt der Stallprobe um mehr als 0,3 Proc., die Trockensubstanz derselben um mehr als 1 Proc. höher gefunden wird, als in der beanstandeten Probe (vgl. jedoch J. 1881. 835).

In zweifelhaften Fällen kann eine wiederholte Ausführung der Stallprobe für nothwendig erachtet werden.

Um Milch mit Fettstoffen anzureichern, will G. Lawrence in London (*D. R. P. Nr. 28061) dieselbe mit Fett oder Oel gleichzeitig durch einen Injector mittels eines Dampfstrahles ansaugen. Welche Verwendung solche angereicherte Milch finden soll, wird nicht angegeben, dagegen noch angeführt, dass auch antiseptische Stoffe der Milch auf diese Weise zugeführt werden können, um dieselbe haltbar zu machen (das erhaltene Produkt dürfte wohl in keinem Falle noch als Milch zu betrachten sein).

Zur Herstellung einer Milchconserve wird nach E. Löflund in Stuttgart (D. R. P. Nr. 27978) der bis zum Siedepunkt erhitzten Milch ein ungegohrener concentrirter Auszug aus gemälzten Getreidearten, dessen saure Reaction durch Alkalicarbonat neutralisirt ist, zugefügt, die Mischung im Vacuum bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Butterconsistenz eingedampft und in Blechbüchsen luftdicht verschlossen.

Pasteurisirte Milch hatte nach Fleischmann[1]) normale Beschaffenheit.

F. Merz[2]) beschreibt die Fabrikanlagen zur Herstellung condensirter Milch in Cham.

O. Dietsch[3]) hat 2 Proben condensirter Milch aus Cham untersucht:

Spec. Gewicht	1,110	1,104
Trockensubstanz	38,5 Proc.	40,00 Proc.
Fett	11,75	11,90
Albuminate	9,55	9,90
Milchzucker	15,40	16,00
Asche	1,80	2,20
Trockensubstanz	38,50 Proc.	40,00 Proc.
Condensation	3 : 1	3,2 : 1

Th. Maben[4]) hat verschiedene Proben condensirter Milch untersucht; die drei letzten waren nicht versüsst:

Caseïn	Fett	Milchzucker	Rohrzucker	Salze	Wasser	Spec. Gew. einer 20proc. Lösung
11,5	10,5	14,4	34,5	1,6	27,5	1,0487
11,8	9,6	14,7	33,8	1,8	28,3	1,0444
12,12	9,0	15,2	34,4	2,03	27,25	1,0484
12,0	8,0	15,0	32,9	1,9	30,2	1,0484
11,3	8,6	14,0	36,0	1,6	28,5	1,0492
11,5	8,2	14,4	35,0	1,4	29,5	1,0485
12,0	6,7	15,0	36,0	1,5	28,8	1,0500
11,0	10,5	12,5	—	2,0	64,0	1,0980
9,0	8,25	15,75	—	2,0	65,0	1,0974
8,2	8,3	13,0	—	1,6	68,9	1,0819

P. Vieth[5]) hat zwei neuere Proben condensirter Stutenmilch (vgl. J. 1883. 967) untersucht:

Wasser	26,73 Proc.	24,04 Proc.
Trockensubstanz	73,27	75,96
Fett	4,77	6,20
Proteïn	13,69	12,17
Zucker	53,07	55,81
Asche	1,74	1,78

Nach H. Gerhartz in Köln (D. R. P. Nr. 25 357) versetzt man zur Gewinnung eines Liqueurs gekochte Milch mit der gleichen Menge Spiritus, wodurch das Caseïn coagulirt, filtrirt, mischt Zimmetöl, Nelkenöl, Zucker und gebrannten Zucker hinzu und filtrirt noch einmal.

Zur Herstellung des künstlichen Kumis, Galazyme, wurden nach A. Gibson[6]) 75 Th. abgerahmte Kuhmilch mit einer Lösung von

1) Milchzeit. 1884 S. 341 und 661.
2) Milchzeit. 1884 S. 381.
3) Chem. Zeit. 1884 S. 1019.
4) The Pharm. Journ. and Transact. 1884 S. 461.
5) Milchzeit. 1884 S. 164.
6) The Pharm. Journ. and Transact. 1884 S. 582.

3 Th. Rohrzucker und 20 Th. Wasser mit einer Hefe versetzt, bis zum Eintritt der Gährung auf 27° erhalten, dann noch 75 Th. abgerahmte Kuhmilch und 5 Th. Milchzucker zugefügt und auf Flaschen gefüllt. — Nach A. G. Vogeler[1]) enthält Kumis 2,01 Proc. Alkohol und 0,79 Proc. Milchsäure.

Mit dem Namen Kephir oder Kefyr bezeichnet man ein Getränk, das durch einen besonderen Akt der Gährung aus Kuhmilch oder aus anderen Milchsorten dargestellt wird. Dieses Getränk ist bei den Bergvölkern des nördlichen Abhanges des kauskasischen Hochgebirges schon seit undenklichen Zeiten her im Gebrauch und nimmt bei diesen dieselbe Stellung ein, wie der Kumis bei den nomadisirenden Völkerschaften der südöstlichen Steppen Russlands. Nach H. Struve[2]) wird die Gährung der Milch durch die in den sogen. Kephirkörnern enthaltenen Hefepilze bewirkt.

W. Dmitriew[3]) theilt die Zusammensetzung des Kefyr mit und vergleicht diese mit der Milch und von Kumis.

Ein Liter enthält Gramm:

	Milch, spec. Gew. 1,028	von 2täg. Kefyr, aus abgerahmter Milch 1,026	von 2täg. Stutenkumys, Analyse von Hartge
Eiweissstoffe . . .	48,0	38,00	11,20
Fett	38,0	20,00	20,50
Laktose	41,0	20,025	22,00
Milchsäure . . .	—	9,00	11,50
Alkohol	—	8,00	16,50
Wasser und Salze .	873,0	904,975	918,30

Die Bereitung des Kefyrs ist folgende: Etwa 30 Grm. Kefyrpilze werden mit 600 Grm. abgerahmter Milch vermischt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Morgen wird die inzwischen sehr dick gewordene Milch von den Pilzen abgegossen und zu gleichen Theilen in zwei Flaschen gethan, welche letztere alsdann mit abgerahmter Milch vollgegossen, verpicht und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden aufbewahrt werden. Nach dieser Zeit ist der schwache Kefyr fertig. Der starke, alkoholreichere Kefyr wird durch 2- bis 3mal 24stündiges Aufbewahren unter ebenfalls oftem Umschütteln, hergestellt. Je häufiger und kräftiger umgeschüttelt wird, desto besser wird das Getränk. Bei hoher Temperatur geht die Gährung rasch vor sich, doch ist es rathsamer, die Gährung bei einer Temperatur von 12,5 bis 15° vor sich gehen zu lassen, auch kann man dieselbe durch Zusatz von etwas Milchzucker zur Milch beschleunigen. — Der fertige gut gelungene Kefyr stellt eine weisse, dickliche Masse dar, die sich wie Oel giesst, einen angenehmen säuerlichen Geschmack und eigenthümlichen Geruch hat. Dünner Kefyr, der sich wie gewöhnliche Milch giessen

1) Chicago Drugg. 1883; Industriebl. 1884 S. 97.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 313 und 1364; Journ. für prakt. Chemie 29 S. 70.

3) Deutsche Med. Zeit. 1884 S. 50

lässt, oder solcher, welcher grosse Klumpen von Caseïn enthält oder sauer ist, dürfte als missrathen anzusehen sein.

F. Merz[1]) beschreibt ausführlich die Herstellung von Milchzucker auf den Alpen. Das Abdampfen der Molke in offenen Kesseln (mit sehr mangelhaften Feuerungen) wird fortgesetzt bis zum Syrup, oder wie der Aelpler sagt, bis der Dicksaft zu blätteln beginnt, wenn er tropfenweise von der breiten Kelle fliesst. Je nach der Menge Zucker nimmt das Eindampfen 16 bis 22 Stunden in Anspruch und erfordert bei den primitiven Einrichtungen durchschnittlich auf 100 Kilogrm. Zuckersand 4 Festmeter Holz. Der Syrup wird nun in ein flaches, etwa 30 Centim. hohes Gefäss (Gepse) gebracht und an einen recht kühlen Ort gestellt, wo dasselbe 48 Stunden stehen bleibt. Je kühler der Ort ist und je schneller die Abkühlung erfolgt, desto besser und vollständiger krystallisirt der Zucker; es ist nämlich sehr wichtig, dass der Sand nicht zu fein und auch nicht zu grobkörnig ist. Im erstern Fall nennt ihn der Zuckersieder Schlamm und verliert beim Auswaschen eine bedeutende Menge; im zweiten Fall schliessen die Körner noch viel Unreinigkeiten in sich und bilden eine geringe Waare. Nach 48 Stunden findet sich über dem Zuckersand eine ölige Flüssigkeit, aus welcher nach allgemeiner Erfahrung bei nochmaligem Sieden und Abkühlen äusserst wenig Zucker erhalten wird. Ist viel solcher Flüssigkeit vorhanden, so gibt die Masse gewöhnlich wenig Milchzucker. Nun wird der Sand in den „Gepsen" mit einem eisernen Kratzer oder Beil gelockert und mit möglichst kaltem Wasser begossen, wobei man die vorhandenen Knollen zerkleinert und gut auswäscht. Nach einigem Stehenlassen wird das unreine Wasser abgegossen und der Sand in frischem Wasser neuerdings gelockert. Dieses Auswaschen geschieht 2 bis 3 mal; je sorgfältiger der Sand gewaschen wird, desto weisser und reiner kann der Zuckersand an den Raffineur geliefert werden.

Die 2 Kupferkessel, welche zur Raffinirung dienen und gut eingemauert sind, werden zu $^2/_3$ mit reinem Wasser gefüllt und auf etwa 75° erwärmt. Der jetzt folgende Zusatz an Zuckersand als letzter Dritttheil, wird fleissig gerührt, damit am Boden des Kessels sich nicht feste Bestandtheile ansetzen können. In wenigen Minuten löst sich der Zuckersand und die Flüssigkeit kommt ins Wallen. Nun wird der sogen. Klärstoff zugesetzt und zwar auf 100 Liter 1 Kilogrm. schwefelsaure Thonerde oder Alaun. Der Alaun soll die dem Rohzucker anhaftenden phosphorsauren Salze und die gelösten Eiweissstoffe entfernen und überhaupt die ganze Lösung reinigen bezieh. krystallisationsfähig machen. Während dieses Vorganges wird unter dem Kessel ein nicht zu starkes Feuer unterhalten und durch fleissiges Umrühren der Alaun mit der gesammten Lösung in Berührung gebracht. Die sich ausscheidenden Albuminate und Verunreinigungen werden abgeschäumt; will die Flüssigkeit allzustark wallen und über den Kessel steigen, so wird

1) [illegible] Gebiet d. Viehhalt. 1884 S. 307.

mit etwelchem Zusatz von kaltem Wasser dieselbe beruhigt. — Um eine reinere und ganz klare Flüssigkeit zu erhalten, sollen in der Milckzuckerfabrik Steffisburg Filter von Knochenkohle angewendet werden, welche ohne Zweifel vorzüglich wirken und auch in Marbach eingeführt werden sollten. — Die Verdampfung wird fortgesetzt bis der Syrup zu „blätteln" beginnt, d. h. bis er von der breiten Kelle in blätterförmigen Tropfen abfliesst; jetzt ist derselbe krystallisationsfähig. Gegenwärtig dampft man den Syrup stärker ein wie früher, um demselben mehr Kraft zum Krystallisiren zu geben und infolge dessen eine grössere Anzahl Trauben zu erreichen, da letztere seit einigen Jahren dem Plattenzucker vorgezogen werden. — Gewöhnlich durch einen „Kännel" wird nun der „Sutt" in die zweite Kammer geleitet, wo er in hölzerne, mit Kupferblech ausgeschlagene Kästen abfliesst. In diese Kästen hängt man eine Reihe hölzerner Stäbchen, die nicht bis an den Boden kommen und oben durch Querstäbchen gehalten werden. An die Stäbchen sowohl wie an die Wände schiesst nun der Milchzucker an; überhaupt setzen sich die Krystalle an jeden im Syrup befindlichen Gegenstand, so dass aus den Milckzuckerkrystallen die schönsten Figuren gebildet werden können. Früher dauerte der Process der Krystallisation 7 bis 9 Tage, gegenwärtig zufolge der hohen Temperatur in der Hütte nur noch 4 bis 5 Tage.

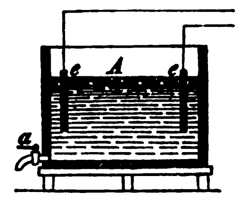
Die Bestimmung des Milchzuckers durch Polarisation bespricht Pellet[1], — Bignamini[2] die von Saccharose, Glykose und Laktose nebeneinander.

E. Ahlborn in Hildesheim (*D. R. P. Nr. 25 637) construirte einen Apparat mit treppenförmigen Rieselflächen, zum Kühlen oder Erwärmen der Milch, — A. Deutgen in Düren (D. R. P. Nr. 26 067) ein Butterfass.

Ueber Milchschleudern berichten M. Siewert[3], — v. Klenze[4], — C. Petersen[5] und D. Gäbel[6].

M. Schrodt[7] zeigt, dass die durch Schleudern erhaltene Butter haltbarer ist, als die nach älteren Verfahren.

Fig. 290.



Zur Herstellung von Butter mittels Elektricität schlägt A. C. Tichenor in San-Francisco, Californien (*D. R. P. Nr. 27 795) vor, die Sahne oder Milch in ein isolirtes Gefäss *A* (Fig. 290) zu bringen, dann die Elektroden *e* einzutauchen und so lange einen elek-

1) Zeitschrift des deutschen Vereins f. Rübenzucker 1884 S. 549.
2) Annal. di Chim. 1884 Nr. 1; Chem. Centralbl. 1884 S. 499.
3) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 31 S. 159.
4) Milchzeit. 1884 S. 305.
5) Milchzeit. 1884 S. 513 und 849.
6) Milchzeit. 1884 S. 654.
7) Milchzeit. 1884 S. 273.

trischen Strom hindurchzuleiten, bis sich die Butterkügelchen abgeschieden haben. Bei Verwendung von 45 Liter Flüssigkeit soll ein von einer Dynamomaschine gelieferter Strom, welcher 40 Daniell'schen Elementen entspricht, 3 bis 5 Minuten lang wirken. Es soll sich dann die feste Masse von selbst im oberen Theile des Gefässes abscheiden, während der Rückstand in Form einer dünnen Flüssigkeit auf dem Boden bleibt und durch ein Rohr *a* abgelassen werden kann. Das Produkt wird schliesslich in einem Butterfasse oder einem ähnlichen Apparate weiter bearbeitet, um eine genügend feste und gleichartige Masse zu erhalten. Zur Gewinnung geronnener Milch für die Käsebereitung wird Milch in das Gefäss *A* gebracht und in derselben Weise der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, worauf die geronnene Milch für die folgende Arbeit entfernt wird. — Um ranzige Butter wieder schmackhaft zu machen, soll dieselbe in Stücken in das Gefäss *A* gebracht werden, in welchem sich schon vorher verdünnte Salzlösung oder Milch befindet. Hierauf sollen die Pole eingetaucht und der elektrische Strom so lange zur Wirkung gebracht werden, bis die Butter ihre unangenehmen Eigenschaften verloren hat.

Bei der Behandlung von Speck verfährt man angeblich in derselben Weise, indem man Milch als Leitungsflüssigkeit für den elektrischen Strom gebraucht und so den üblen Geschmack, Geruch und Unreinigkeiten, welche sich an der Oberfläche ansammeln, entfernt. — In gleicher Weise verfährt Tichenor bei anderen nicht flüssigen Fetten. Bei einer Fettmasse von ungefähr 0,5 Tonnen muss die Einwirkung des elektrischen Stromes ungefähr 2,5 Stunden dauern. Bei der Regenerirung von Oelen soll man keiner Leitungsflüssigkeit bedürfen, sondern den elektrischen Strom ohne jede Vermittelung durch das in das Gefäss *A* gegossene Oel leiten. (In welcher Weise der Strom, falls derselbe überhaupt durch diese Fette hindurchgeht, diese Wirkungen hervorbringen soll, ist leider nicht angegeben.)

R. W. Moore[1]) empfiehlt das Reichert'sche Verfahren zur Untersuchung von Butter (vgl. J. 1883. 978).

E. Schmitt[2]) zeigt, dass der Fettsäuregehalt der Butter veränderlich ist, dass daher zur Beurtheilung der Butter viele vergleichende Analysen erforderlich sind (vgl. J. 1883. 979).

E. Reichardt[3]) fand in 43 unzweifelhaft echten Butterproben 87,02 bis 90,0, im Mittel 87,62 Proc. nicht flüchtige unlösliche Fettsäuren (nach Hehner). Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren schwankte zwischen 13,8 bis 14,7 und das Mittel der 35 Versuche ist 14,16 Kubikcentim. Zehntel-Normalalkali. Bei der Ermittelung der flüchtigen Fettsäuren wurde unter den 35 Bestimmungen nur 5 Mal die Zahl 14,5 um wenig überschritten, 14,6 und 14,7. Die Schwankungen in

1) Chemic. News 50 S. 268.
2) Bullet. de la Soc. industr. du Nord de la France 1884 S. 87.
3) Archiv der Pharm. 222 S. 93.

sämmtlichen Bestimmungen lassen in keiner Weise einen Einfluss der Jahreszeiten und des Futters ersehen.

Die italienische Käsefabrikation wird eingehend von v. Klenze[1]) besprochen.

D. H. Burrel (D. R. P. Nr. 26 188) beschreibt eine Emulsionsmaschine zur Herstellung von Käse.

Nach Th. Weil in Berlin (D. R. P. Nr. 29 714) wird zur Herstellung von Caseinpepton das aus der Milch abgeschiedene und gereinigte Casein entweder durch Behandeln mit Wasser bei 40° unter Druck bis zur Abscheidung des Nucleins oder durch Zusatz von Pepsin oder pepsinhaltiger Stoffe in saurer Lösung peptonisirt. Das ausgeschiedene Nuclein wird von der Caseinpepton enthaltenden Lösung getrennt; die letztere wird neutralisirt und bei niedriger Temperatur zur Gewinnung des Caseinpeptons eingedampft.

Ein- und Ausfuhr Deutschlands in Doppelcent. (100 Kilogrm.):

Jahr	Butter Einfuhr	Butter Ausfuhr	Käse Einfuhr	Käse Ausfuhr
1876	86 565	141 808	66 861	36 026
1877	95 608	145 184	58 752	31 147
1878	93 666	151 985	56 970	33 798
1879	93 467	142 240	53 685	38 997
1880	50 010	124 651	41 009	43 219
1881	48 987	114 914	33 655	40 260
1882	46 637	116 585	38 099	42 011
1883	48 881	125 848	40 637	38 374

Fleisch und Conservirung desselben.

Versuche von Wolffhügel[2]) über das Eindringen der Hitze in Fleisch zeigen, dass die Wärme sehr langsam eindringt, sich nicht gleichmässig in demselben vertheilt, in grossen Stücken Fleisch trotz mehrstündiger Einwirkung beim gewöhnlichen Braten oder Sieden im Innern niemals 100°, in oberflächlichen Schichten nur selten diese Höhe erreicht, in den Conservenbüchsen aber nur dann, wenn sie klein sind und bei ihrer Zubereitung eine Erhitzung von 110 bis 132° angewandt wird, die Fleischtemperatur nach drei Stunden in der Mitte auf 102 bis 109° steigt.

Nach dem Verfahren von Closset[3]) wird das rohe Fleisch in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium getaucht und dann in luftdicht verschliessbaren Gefässen einer Atmosphäre ausgesetzt, welcher der Sauerstoff und die Fäulniss verursachenden Keime dadurch entzogen sind, dass man Luft durch mehrere erhitzte Glasröhren, welche theils

1) Milchzeit. 1884 S. 453 und 458.
2) Mittheil. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1884 Nr. 14.
3) Austria 1884 S. 612; vgl. Handbuch der Fleischkunde. Eine Beurtheilungslehre des Fleisches unserer Schlachtthiere mit besonderer Rücksicht auf die Gesundheitspflege der Menschen und die Sanitätspolizei. Von A. Schmidt-Mülheim. Gr. 8. M. 6. F. C. W. Vogel, Leipzig.

grob gestossene Holzkohle, theils eine Mischung von Holzkohle und Schwefel enthalten, leitet. Derart conservirtes Fleisch wurde auf der Amsterdamer Ausstellung, nachdem es 45 bis 50 Tage in verschlossenen Glasgefässen im Ausstellungspalaste gestanden, im Geschmacke als gut und normal befunden; namentlich war es ohne Geruch und hatte seine normale Farbe und Elasticität behalten (vgl. J. 1883. 986).

Nach O. Syllwasschy in Ellerbeck (D. R. P. Nr. 28 752) werden Fischwaaren schwach vorgeräuchert und eingesalzen versendet. Zum Gebrauche werden dieselben ausgewässert, schnell getrocknet und dann erst vollständig durchgewässert.

Kaffee, Thee und Cacao.

Nach L. Dahlmann in Düsseldorf (D. R. P. Nr. 26 822) wird der Kaffee in einer Rösttrommel von Drahtgeflecht oder -Gewebe der direkten Einwirkung von dieselbe umspülenden Feuergasen ausgesetzt, indem von der Trommel nur die Flammen des Feuers selbst durch eine Glühplatte abgehalten werden. Das Rösten soll nur etwa die Hälfte der bisher erforderlichen Zeit beanspruchen und ohne jeden Nachtheil für den Geschmack, und unter fast vollständiger Conservirung des Aromas von statten gehen. Der beim Rösten entstehende Dampf entweicht mit den Feuergasen.

Nach Couty[1]) begünstigt der Genuss von Kaffee die Assimilation der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel, erhöht dementsprechend die Leistungsfähigkeit.

G. W. Wigner[2]) fand, dass der Thee in einigen mit Blei ausgekleideten chinesischen Kisten dadurch verdorben war, dass sich in dem Holze, welches gährungsfähigen Zucker enthielt, Essigsäure gebildet hatte, in Folge dessen die Bleiplatten theilweise in Bleiweiss verwandelt waren.

Die Rösttrommel für Cacao von Gebr. Stollwerck in Köln (D. R. P. Nr. 28 244) ist mit einer in zwei Schichten concentrisch zur Wandung liegenden Dampfschlange ausgekleidet, welche mit den hohlen für den Ein- und Auslass von Dampf eingerichteten Zapfen der Welle durch Rohre verbunden ist, und wird durch ein Stirnradgetriebe in langsame Bewegung gesetzt. Die Röstung der Cacaobohnen beansprucht bei einer Temperatur des Heizdampfes von 150° etwa $1^1/_2$ bis 3 Stunden.

Zur Nachweisung von Cacaoschalen in Chokoladen und Cacao ist die mikroskopische Auffindung von Spiralgefässen keineswegs ausreichend, da nach L. Legler[3]) auch die Bohnen Spiralgefässe enthalten. In ähnlicher Weise bietet auch die Holzfaserbestimmung Unsicherheiten, so lange es sich um Nachweis verhältnissmässig

1) Compt. rend. 99 S. 85.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1883 S. 256.
3) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 345.

geringer Mengen von Schalenzusatz handelt, ein Umstand, der sowohl durch die nicht unbedeutenden Unterschiede im Cellulosegehalte der einzelnen Cacaosorten, als auch durch die verschiedenen angewendeten Holzfaser-Bestimmungsmethoden unter Benutzung bereits vorhandener Analysenwerthe bedingt wird. Holzfaserbestimmungen nach der von Henneberg und Stohmann angegebenen Methode, welche ein ½ stündiges Kochen der entfetteten Masse mit 1,25procentiger Schwefelsäure, hierauf ein solches mit 1,25procentiger Kalilauge und Auswaschen mit Alkohol und Aether vorschreibt, ergaben für Schalen 10,23 bis 16,16 Proc., ungeröstete Bohnen 2,14 bis 3,09 Proc. Zellstoff. — F. Elsner[1]) bestreitet diese Angaben.

R. Bensemann untersuchte verschiedene Sorten Cacao (vergl. J. 1883. 1002):

Cacaobohnen, Handelsorten		Maracaibo	Caraccas	Trinidad	Machala-Guayaquil	Portoplata	Mittel
Samenschalen (Hülsen), lufttrocken		12,00	16,00	14,00	13,00	12,00	13,00
Samenkerne (Kerne), lufttrocken		88,00	84,00	86,00	87,00	88,00	87,00
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Die von den Samenschalen (Hülsen) vollständig befreiten, lufttrockenen Samenkerne (Kerne) enthalten:							
Feuchtigkeitswasser, bei 100°		6,87	7,03	6,45	5,81	5,87	6,41
Fett = F	trocken bei 100°	49,18	49,43	51,97	53,21	53,57	51,47
Stärke = S . . . . } = U	trocken bei 100°	13,01	12,74	10,15	10,82	12,04	11,75
Andere wasserunlösliche organische Stoffe	trocken bei 100°	17,32	18,53	19,25	19,38	15,69	18,03
Wasserlösliche organ. Stoffe	trocken bei 100°	9,20	8,26	8,80	6,94	9,52	8,54
Aschenbestandtheile, trocken bei 100°	trocken bei 100°	4,42	4,01	3,38	3,84	3,31	3,80
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Asche der wasserunlöslichen Stoffe		0,84	0,90	0,63	1,00	1,09	0,89

Chokoladen in Tafelform, deutsches Fabrikat, nur aus enthülsten Cacaobohnen (Kernen) und Zucker hergestellt.

Für 1 Kilogramm Mark		4,8	4,0	3,2	2,4	2,0	Mittel
Feuchtigkeitswasser, bei 100°	trocken bei 100°	1,92	2,25	1,10	1,53	1,43	1,65
Fett	trocken bei 100°	22,61	22,25	22,48	21,40	24,14	22,57
Stärke	trocken bei 100°	5,20	4,70	4,27	3,92	4,81	4,58
Andere wasserunlösliche organische Stoffe	trocken bei 100°	8,35	8,82	8,63	9,02	8,09	8,58
Wasserlösliche organ. Stoffe	trocken bei 100°	59,60	59,56	61,81	62,43	59,73	60,63
Aschenbestandtheile, trocken bei 100°	trocken bei 100°	2,32	2,42	1,71	1,70	1,80	1,99
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Asche der wasserunlöslichen Stoffe		0,27	0,24	0,34	0,25	0,40	0,30

1) Repert. f. analyt. Chemie 1884 S. 370.

J. H. Scholz in Laubegast (*D. R. P. Nr. 28819) will ein Chokoladenbier herstellen.

Nach E. Maumené [1]) sind Kaffee, Thee, Cacao u. dgl. ziemlich reich an Mangan.

Sonstige Nahrungs- und Genussmittel.

Einer umfassenden Arbeit von O. Kellner [2]) über japanische landwirthschaftliche Produkte mögen folgende allgemein wichtige Analysen von Körnerfrüchten entnommen werden:

	Sumpfreis	Bergreis	Mais	Hirse	Sorghum
Wasser	14,20	12,77	19,27	12,04	12,37
In der Trockensubstanz:					
Rohproteïn	9,84	11,27	15,22	8,43	12,34
Fett	2,66	2,57	5,08	4,40	6,17
Rohfaser	1,45	1,62	2,50	1,54	5,32
Asche (frei von C und CO_2)	1,02	1,29	1,07	1,26	5,26
Stärke	77,86	77,34	73,72	51,99	54,49
Rohrzucker und Dextrin					2,47
Glykose	10,17	5,91	2,41	32,38	
Sonstig. stickstofffr. Extractstoffe					13,93
Gesammt-Stickstoff	1,571	1,80	2,435	1,35	1,975
Eiweiss-Stickstoff	1,441	1,34	2,103	1,21	1,738
Nicht-Eiweiss-Stickstoff (durch CuOH)	0,130	0,46	0,332	0,11	0,237
Desgl. (durch Phosphorwolframsäure)	0,047	—	—	—	—
In 100 Th. der Reinasche:					
K_2O	22,94	21,73	32,64	20,57	21,44
Na_2O	4,94	1,59	1,74	3,34	4,89
CaO	3,24	2,12	2,21	2,36	2,61
MgO	10,54	6,61	10,45	14,12	14,48
Fe_2O_3	1,03	1,66	1,28	0,44	1,80
P_2O_5	51,37	51,99	44,13	39,59	49,72
SO_3	1,85	2,08	3,48	3,32	2,49
SiO_2	3,14	9,63	1,97	11,59	0,22
Chlor	1,05	4,49	1,75	3,73	1,35

A. Tschirch [3]) hat die Grössenverhältnisse der Stärkekörner in Bohnen, Erbsen u. dgl. festgestellt.

Paprika, spanischer oder Cayenne-Pfeffer bildet bekanntlich die vermahlene trockene Frucht von Capsicum annuum, welche Pflanze namentlich in Ungarn, Spanien und Griechenland angebaut wird, während man in England und Amerika meist Capsicum frutescens und baccatum verwendet. Nach F. Strohmer [4]) enthält Paprika ein fettes Oel ohne schar-

1) Compt. rend. 98 S. 1416.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 30 S. 42.
3) Archiv der Pharm. 222 S. 921.
4) Chem. Centralbl. 1884 S. 577.

fen Geruch und Geschmack, welches fast ausschliesslich in den Samen vorkommt. Der eigentlich würzende Bestandtheil des Paprikas wird von einer scharf schmeckenden und riechenden campherartigen Verbindung, dem Capsicin, gebildet, welches in Schalen und Kernen enthalten ist. Der harzige Farbstoff, Capsicumroth, findet sich nur in den Schalen. Die Untersuchung aus Ungarn stammender Schoten ergab:

	Samen	Schalen	Ganze Frucht
Wasser (bei 100° flüchtiges)	8,12	14,75	11,94
Stickstoffsubstanz, als Proteïn berechnet	18,31	10,69	13,88
Fett (Aetherextract)	28,54	5,48	15,26
Stickstofffreie Extractivstoffe (Differenz)	24,33	38,73	32,63
Rohfaser	17,50	23,73	21,09
Reinasche	3,20	6,62	5,20
	100,00	100,00	100,00
Stickstoff	2,93	1,71	2,22

Der Wassergehalt wird als zu hoch anzunehmen sein, da derselbe einen Theil des flüchtigen Capsicins einschliesst. Der Aetherextract der Samen würde fast ganz als Fett, jener der Schalen als Capsicumroth anzusprechen sein, der Aetherextract der ganzen Frucht jedoch der Summe beider entsprechen. Wenn nun auch die Frage: ob eine vorliegende Paprikasorte gefälscht ist, am besten und einfachsten durch das Mikroskop beantwortet werden dürfte, so können doch auch die obigen Zahlen zur Lösung derselben gewiss brauchbare Anhaltspunkte liefern. Strohmer fand z. B. in einigen Paprikasorten des Handels:

	Rosenpaprika Prima	Rosenpaprika Secunda	Königspaprika
Bei 100° Flüchtiges	17,35	14,39	12,69
Stickstoffsubstanz, als Proteïn berechnet	14,56	14,31	13,19
Aetherextract	14,43	15,06	13,35
Asche	5,10	5,66	7,14

Die Probe sogen. Königspaprikas, welche nach vorstehender Analyse im Vergleiche mit jener der reinen Paprikschoten als geringe Sorte anzusehen war, enthielt, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, neben den Früchten auch einen Theil der Fruchtstengel und des Fruchtbodens mit vermahlen.

Nach Versuchen von W. Lenz[1]) sind die bisher vorgeschlagenen Verfahren zur Untersuchung von Pfeffer auf Verfälschung nicht zuverlässig. Da nun Pfeffer erheblich mehr Stärke enthält als die gebräuchlichen Zusätze, so empfiehlt er folgende Prüfung: Von der Probe werden 3 bis 4 Grm. mit 250 Kubikcentim. destillirtem Wasser unter öfterem Umschwenken 3 bis 4 Stunden lang stehen gelassen, alsdann abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen; das noch feuchte Pulver wird sofort wieder in den Kolben zurückgespült und zum Kolbeninhalte nun so viel Wasser gefügt, dass sich 200 Kubikcentim. Wasser im Kolben befinden,

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 501.

20 Kubikcentim. 25proc. Salzsäure zugesetzt, der Kolben mit einem ein etwa 1 Meter langes als Rückflusskühler dienendes Rohr tragenden Kork verschlossen und unter öfterem Umschwenken genau 3 Stunden lang im lebhaft siedenden Wasser eines Wasserbades erhitzt. Hierauf wird nach vollständigem Erkalten in einem 500-Kubikcentim.-Kolben filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge möglichst genau neutralisirt und bis zur Marke aufgefüllt. Der Reductionswerth dieser Flüssigkeit wird nun gegen 10 Kubikcentim. Fehling'sche Lösung, welche mit 40 Kubikcentim. Wasser verdünnt werden, festgestellt. Reiner Peffer gibt etwa 50 Proc. seiner aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker, Palmkernmehl 23 Proc.

Zur Nachweisung von Olivenrückständen im Pfeffer empfiehlt H. Rabourdin[1]) die mikroskopische Untersuchung im polarisirten Lichte. Wird 1 Grm. Pfeffer mit 100 Kubikcentim. Wasser und 1 Grm. Schwefelsäure eine Stunde lang gekocht, so bleibt von reinem Pfeffer bis 0,35 Grm., von Oelrückständen aber 0,745 Grm. Rückstand (vgl. J. 1883. 1004).

T. F. Hanausek[2]) gibt Anleitung zur mikroskopischen Nachweisung der Olivenkerne im Pfeffer.

W. C. Young[3]) gibt Analysen von Ingwer.

Nach F. Pfeifer in Braunschweig (D. R. P. Nr. 25 286) werden die frischen Schnittflächen des Spargels durch kurzes Anhalten an eine heisse Metallplatte oberflächlich verkohlt, die Kopfenden mit Seidenpapier umwickelt und die so vorbereiteten Spargel in Holzkohle in luftdicht zu verschliessenden Kisten von Blech oder Holz verpackt.

Zur Herstellung eines antiseptischen Mittels, Antibacterid genannt, erwärmt man nach C. Aschmann in Louvain, Belgien (D. R. P. Nr. 24 366) 338 Th. Borax mit 198 Th. Glycosid und etwas Wasser. Nach dem Schmelzen setzt man 124 Th. Borsäure hinzu, indem man bis zur vollständigen Auflösung umrührt. Man setzt dann das Eindampfen bei gelinder Wärme fort, bis eine entnommene Probe beim Aufgiessen auf eine Platte fest wird. Das erhaltene Präparat ist weich und durchscheinend; ist es zu sehr erhitzt worden, so sieht es gelblich aus. Dasselbe soll zur Conservirung gekochter und ungekochter Nährstoffe, von Getränken, von Fleisch in jeder Form, von Produkten des Pflanzenreiches, welche der Gährung unterworfen sind, als Tabak, Syrup, Früchte u. dgl., auch von thierischen Produkten, wie Milch, Sahne, Butter u. a., von pharmaceutischen Präparaten und Naturalien dienen. Die Zusammensetzung soll der Formel $C_6H_{12}O_6Na_2B_4O_7(H_3BO_3)_2$ entsprechen.

C. de Cyon[4]) empfiehlt als Conservirungs- und Heilmittel

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1884 S. 289.
2) Pharm. Centralh. 1884 S. 261.
3) Analyst 1884 S. 214.
4) Compt. rend. 99 S. 147.

Borsäure und Borax; selbst 15 Grm. Borax täglich sollen unschädlich sein (vgl. J. 1883. 969).

Zum Conserviren von Kartoffeln werden dieselben nach W. Brückner in Clausmühle (D.R.P. Nr. 27075) geschält, in Scheiben von 5 bis 7 Millim. Stärke zerschnitten, diese Scheiben auf ein weitmaschiges Sieb geschüttet und mit diesem 4 Minuten in kochendes Wasser getaucht, dann sofort auf die Darrhorden gebracht und 90 bis 110 Min. lang einem 90 bis 100° heissen Luftstrom ausgesetzt.

Nach Versuchen von G. Bodländer[1]) scheidet der Mensch von dem genossenen Alkohole im Mittel 1,18 Proc. durch die Nieren, 0,14 Proc. durch die Haut und 1,60 Proc. durch die Lungen aus, so dass mindestens 95 Proc. des Alkoholes im Organismus oxydirt werden.

Empfehlenswerth sind die Arbeiten von Hanausek[2]) und Sigismund[3]).

Futterstoffe.

Angefrorene Kartoffeln, welche gedämpft und dann in Silos aufbewahrt wurden, verloren nach Fittbogen[4]) ganz erheblich an Nährwerth, da durch das Lagern von den vorhandenen Bestandtheilen der Kartoffeln zerfielen:

	In 50 Tagen	76 Tagen	140 Tagen
Eiweiss	22,2 Proc.	35,0 Proc.	34,6 Proc.
Nichteiweiss	—	29,8	94,3
Stickstoff haltige Substanz in Summe	15,8	34,7	42,5
Kohlehydrate von der Formel des Stärkemehles	17,4	18,4	25,0
Zellstoff	—	28,0	26,9
Fett	57,1	59,1	87,0
Nichtbest. Stickstoff freie Extractstoffe	—	3,5	3,8
Organische Gesammttrockensubstanz	13,4	18,3	22,4

Sonach verhütet das Einmachen in Silos zwar das gänzliche Verderben der gefrorenen Kartoffeln, ist aber von sehr empfindlichen Verlusten an Nährstoffen begleitet.

M. Märcker[5]) untersuchte die Verluste von Rübenblättern beim Einsäuern; die Blätter hatten folgende Zusammensetzung:

1) Archiv f. Physiol. 1883 S. 389.

2) T. F. Hanausek: Die Nahrungs- und Genussmittel aus d. Pflanzenreiche (Kassel, Th. Fischer).

3) R. Sigismund: Die Aromata im Alterthum (Leipzig, C. F. Winter).

4) Milchzeit. 1884 S. 807.

5) Magdeburger Zeit. 1884 Nr. 269.

	Versuch I.		Versuch II.	
	vor dem Einmieten Proc.	nach dem Einmieten Proc.	vor dem Einmieten Proc.	nach dem Einmieten Proc.
Wasser	72,44	69,11	71,03	68,87
Rohproteïn	3,58	2,91	3,64	2,65
Rohfaser	3,15	3,95	3,46	3,83
Asche	9,14	14,57	8,26	15,22
Stickstofffr. Extractstoffe und Fett	11,69	9,46	13,61	9,43
Eiweiss	2,60	1,90	2,55	1,64
Zusammensetzung der Trockensubstanz:				
Rohproteïn	13,00	9,42	12,56	8,52
Rohfaser	11,42	12,78	11,93	12,29
Asche	33,16	47,16	28,51	48,89
Stickstofffr. Extractstoffe und Fett	42,42	30,64	47,00	30,30
Eiweiss	9,44	6,14	8,81	5,28

Procentisch berechnet betrugen die Verluste:

	I	II	III
Organische Substanz	26,1	35,8	31,0
Rohproteïn	32,3	39,0	35,7
Stickstofffreie Extractstoffe	35,3	42,1	38,7
Eiweiss	39,3	46,1	42,7

H. Ritthausen[1]) hat in den Pressrückständen der Baumwollsamen Betain nachgewiesen.

Aus Versuchen und Beobachtungen von M. Siewert[2]) ergibt sich, dass die Baumwollsamen aus 64,2 Proc. Oel haltigem Kern und 35,8 Proc. schwarzen Hülsen bestehen; letztere enthalten 44,6 Proc. Rohfaser, der Kern (I) und die ungeschälten englischen Baumwollsamenkuchen (II):

	I	II
Rohfaser	1,90	19,96
Wasser	7,90	11,30
Asche	5,00	6,20
Proteïn	29,40	21,87
Fett	37,84	4,90
Kohlehydrate	17,96	35,77
	100,00	100,00

Fütterungsversuche mit den englischen Baumwollsamenkuchen ergaben bei Milchkühen eine Verminderung des Milchertrages; der Zuckergehalt der Milch war erhöht, die übrigen festen Bestandttheile aber ebenfalls herabgegangen. Die Hülsen gehen völlig unverdaut wieder ab, sie ziehen sogar aufgelöste Nahrungssubstanz an und führen sie dem Dünger zu.

D. Heiden[3]) empfiehlt das von J. Erling in Bremen in den Handel gebrachte entfaserte Baumwollsaatmehl dagegen als

---

1) Journ. f. prakt. Chemie 30 S. 32.
2) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 30 S. 145.
3) Sächs. landw. Zeit. 1884 S. 173.

gehaltreiches, gutes Futtermittel; 2 Proben hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II
Wasser	7,90	6,83
Rohproteïn	49,63	47,44
Fett	16,52	16,13
Stickstofffreie Extractstoffe	15,33	19,34
Rohfaser	4,48	3,50
Asche	5,96	6,50
Sand	0,18	0,26
	100,00	100,00

A. Emmerling [1]) macht darauf aufmerksam, dass die käuflichen Futtermittel, Erdnusskuchen u. dgl. häufig Schimmelpilze und Bakterien enthalten, welche krankheitserregend wirken können.

Von G. Klien [2]) untersuchte Baumwollsamenkuchen hatten wohl den garantirten Nährstoffgehalt, waren jedoch auffallend sauer und mit Pilzen dicht durchsetzt. Aeusserlich unterschieden sich die Kuchen von den gesunden dadurch, dass sie nicht allein auf der Oberfläche, sondern auch auf der frischen Bruchfläche von dunkelbrauner Farbe waren und beim Pulverisiren ebenfalls anstatt der normalen gelben eine dunkle schmutzig-braune Farbe zeigten; desgleichen hatten dieselben einen auffallend dumpfigen Geruch. Damit gefütterte Thiere starben.

Nach R. Habermann in Berlin (D. R. P. Nr. 29 944) werden die Lupinen bei 70° gedarrt, dann mit Wasser von 65 bis 85° ausgelaugt, um sie zu entbittern.

Nach E. Wildt in Posen (D. R. P. Nr. 25 776) werden die zu entbitternden Lupinen 48 Stunden lang mit einer 2procentigen Salzsäure stehen gelassen. Nach dem Ablassen der überschüssigen Flüssigkeit übergiesst man dieselben mit einer verdünnten Chlorkalklösung und lässt sie wiederum 48 Stunden stehen. Nach erfolgtem wiederholten Auswaschen mit Wasser sollen die Lupinen in Folge stattgehabter Oxydation ihre giftigen Eigenschaften verloren haben.

Wasser.

Uebertragung der Cholera durch Trinkwasser. Dem Leiter der deutschen wissenschaftlichen Commission zur Erforschung der Cholera, Rob. Koch, ist es gelungen, im Darme der an Cholera Verstorbenen sowohl in Egypten, als auch in Calcutta bestimmte Bacillen aufzufinden. Mit den im Gesundheitsamte ausgebildeten Methoden (vgl. J. 1883. 1019) war es möglich, aus dem Darminhalte der reinsten Cholerafälle die Bacillen zu isoliren und in Reinkulturen zu züchten. — Nach dem letzten Berichte Koch's vom 4. März 1884 (vgl. Reichsanzeiger vom 30. März 1884) ist es auffallend, dass die Cholera sich sehr oft an

1) Biedermann's Centralbl. 1884 S. 472.
2) Königsberger landw. Zeit. 1884 S. 273.

bestimmte Oertlichkeiten gebunden zeigt und daselbst unverkennbare und deutlich abgegrenzte Epidemien bildet. Besonders häufig werden derartig begrenzte kleine Epidemien in der Umgebung der sogen. Tanks beobachtet, d. s. kleine von Hütten umgebene Teiche oder Sümpfe, welche den Anwohnern ihren sämmtlichen Wasserbedarf liefern und zu den verschiedensten Zwecken, wie Baden, Waschen der Kleidungsstücke, Reinigen der Hausgeräthe und auch zur Entnahme des Trinkwassers benutzt werden. Dass bei so mannigfaltigem Gebrauche das Wasser im „Tank" verunreinigt wird und keine den hygienischen Anforderungen entsprechende Beschaffenheit haben kann, ist selbstverständlich. Sehr oft kommt aber hierzu noch, dass Latrinen, wenn Einrichtungen der primitivsten Art so genannt werden dürfen, sich am Rande der Tanks befinden und ihren Inhalt in dieselben ergiessen und dass überhaupt das Tankufer als Ablagerungsstätte für allen Unrath und insbesondere für menschliche Fäcalien dient. Die Tanks enthalten deswegen in der Regel ein stark verunreinigtes Wasser und es ist unter diesen Verhältnissen erklärlich, dass die indischen Aerzte solche um einen Tank gruppirte Cholera-Epidemien mit der schlechten Beschaffenheit des Tankwassers in Zusammenhang bringen. — Aus Saheb Bagan, zu Baliaghatta, einer der Vorstädte von Calcutta, gehörig, wurden nun während weniger Tage ungewöhnlich viele Cholerafälle gemeldet. Die Erkrankungen beschränkten sich ausschliesslich auf die rings um einen Tank gelegenen, von einigen hundert Personen bewohnten Hütten und es starben von dieser Bevölkerung 17 Personen an Cholera, während in einiger Entfernung vom Tank und im ganzen zugehörigen Polizeidistrikte die Cholera zur selben Zeit nicht herrschte. Bemerkenswerth ist, dass derselbe Platz in den letzten Jahren wiederholt von Cholera heimgesucht ist. Ueber den Beginn und Verlauf der Epidemie wurden nun von der Commission sorgfältige Untersuchungen angestellt, wobei sich herausstellte, dass der Tank in der gewöhnlichen Weise von den Anwohnern zum Baden, Waschen und Trinken benutzt wird und dass auch die mit Choleraauswürfen beschmutzten Kleider des ersten tödtlich verlaufenen Cholerafalles im Tank gereinigt waren. Es wurde dann ferner eine Anzahl Wasserproben von verschiedenen Stellen des Tank und zu verschiedenen Zeiten entnommen, mit Hilfe der Nährgelatinekultur untersucht und die Cholerabacillen in mehreren der ersten Wasserproben ziemlich reichlich gefunden. Unter den späteren Proben, welche am Ende der Epidemie geschöpft waren, enthielt nur noch eine, welche von einer besonders stark verunreinigten Stelle des Tank herstammte, die Cholerabacillen und zwar auch nur in sehr geringer Zahl. Wenn man berücksichtigt, dass bis dahin vergeblich in zahlreichen Proben von Tankwasser, Kanal- beziehungsw. Flusswasser und sonstigem, allen Verunreinigungen ausgesetztem Wasser nach den Cholerabacillen gesucht wurde und dass sie zum ersten Male mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften in einem von einer Cholera-Epidemie umschlossenen Tank gefunden sind, dann muss dieses Resultat als ein höchst wichtiges angesehen werden. Es steht fest, dass

das Wasser im Tank inficirt wurde durch Cholerawäsche, welche nach den früheren Beobachtungen die Cholerabacillen besonders reichlich zu enthalten pflegt; ferner ist festgestellt, dass die Anwohner des Tank dieses inficirte Wasser zu häuslichen Zwecken und namentlich zum Trinken benutzt haben. Es handelt sich also hier gewissermaassen um ein durch den Zufall herbeigeführtes Experiment am Menschen, welches den Mangel des Thierexperimentes in diesem Falle ersetzt und als eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme dienen kann, dass die specifischen Cholerabacillen in der That die Krankheitsursache bilden. — Bemerkenswerth ist ferner, dass die Cholerabacillen nur dadurch längere Zeit lebensfähig zu erhalten sind, dass man sie vor dem Eintrocknen bewahrt. In Flüssigkeiten bleiben sie wochenlang entwickelungsfähig und es scheint Alles darauf hinzuweisen, dass sie nur in feuchtem Zustande verschleppt und dem menschlichen Körper wirksam einverleibt werden können.

Marey[1]) hat an der Hand der Choleraberichte der Jahre 1832, 1849, 1850 und 1854/5 für eine Reihe von Oertlichkeiten in Frankreich die Verbreitung dieser Krankheit durch das Wasser nachgewiesen und gibt so der Ansicht Koch's, dass das Wasser das bedeutendste Verbreitungsmittel dieser Seuche sei, eine neue Stütze. — Von den in Genua an der Cholera erkrankten Personen haben 92 Proc. ihr Trinkwasser aus der Wasserleitung Nicolay empfangen, d. h. aus der durch das Waschen der Kleidungsstücke von Cholerakranken verunreinigten Scrivia. Diese Zahl ist um so bemerkenswerther, als die Leitung Nicolay nur 4 Proc. des ganzen Bedarfes der Stadt liefert. Während sonst Epidemien nur langsam in geschlossene Anstalten eindringen, ist in Genua die Cholera gleichzeitig im Bagno und in der Stadt aufgetreten; der Bagno hat Wasser aus der Leitung Nicolay. Sobald man diese Leitung abgestellt hatte, nahm die Cholera rasch ab, um bald gänzlich zu erlöschen.

L. Letzerich[2]) hat die Brunnenwässer aus solchen Häusern, in welchen wiederholt Typhusfälle vorgekommen waren, chemisch und mikroskopisch untersucht[3]). Die letztere Untersuchung richtete sich auf den nach 12 bis 18 Stunden entstandenen Niederschlag und ergab, neben Infusorien und Mikrokokken, verfaulte organische Massen, an welchen sporentragende Klebs'sche Fäden der Typhusorganismen zu erkennen waren; aber auch da, wo solche anfangs nicht sichtbar waren, gelang es Letzerich durch wiederholte Kulturen die Typhusorganismen (die Mikrokokken mit ihrem Uebergang in Klebs'sche Fäden und Eberth'sche Stäbchen) heraus zu kultiviren. — Er stellt seine Resultate in folgenden 6 Sätzen zusammen: 1) Die chemische Untersuchung der Trink- und Gebrauchswässer reicht zu hygieinischer Be-

1) Compt. rend. 99 S. 667.
2) Deutsche Medic.-Zeit. 47 S. 83.
3) Vgl. auch Volkmann: Klinische Vorträge 1883 Nr. 226, Typhus-Bacillen.

urtheilung derselben nicht aus; es ist ein ebenso hohes Gewicht auf die mikroskopische Untersuchung der etwaigen Niederschläge von etwa 1 Liter Wasser und die Kulturen aus solchen zu legen. 2) Die mikroskopische Untersuchung hat den Zweck, die Gegenwart von niederen Organismen nachzuweisen oder auszuschliessen. 3) Ist das Wasser von Typhusorganismen inficirt, so findet man dieselben in rundlich elliptischen Mikrokokkenformen und die sehr charakteristischen, verhältnissmässig kurzen und dicken Eberth'schen Bacillen. Letztere sind zur Beurtheilung allein maassgebend. Daher ist die Anfertigung von Präparaten aus den Niederschlägen nach der Baumgarten'schen Methode unbedingt nöthig, weil diese sofort die etwa vorhandenen Stäbchen deutlich zeigt. 4) Die Untersuchungen müssen bei starker Vergrösserung mit guten Immersionslinsen vorgenommen werden. 5) Wenn es nicht möglich ist, die Eberth'schen Stäbchen in den Niederschlägen nachzuweisen, so sind mit denselben Kulturen anzulegen und die entstandenen Pilzvegetationen genau zu untersuchen, Reinkulturen anzustellen und Thierversuche zu machen. 6) Auch die Klebs'schen sporentragenden Fäden finden sich in inficirtem Trinkwasser, dann aber stets neben Eberth'schen Bacillen, jedoch seltener und nur in der wärmeren Jahreszeit (April bis September), während die Mikrokokken und Eberth'schen Stäbchen zu allen Zeiten beobachtet werden.

Zur Untersuchung von Wasser auf Mikroorganismen empfiehlt A. Certes[1]) dasselbe mit etwas Osmiumsäure zu versetzen, so dass alle Organismen getödtet zu Boden fallen und im Niederschlage aufgesucht werden können. — Brautlecht[2]) will in entsprechender Weise mit etwas Aluminiumsulfatlösung fällen (vgl. J. 1883. 1018).

A. R. Leeds[3]) empfiehlt die Bestimmung der organischen Stoffe mit übermangansaurem Kalium in saurer Lösung.

Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser, Pflanzensäften u. dgl. wird nach Arnaud[4]) die zu untersuchende Flüssigkeit genau neutralisirt, dann das Chlor mit essigsaurem Silber gefällt und der Ueberschuss des letzteren wieder durch einige Tropfen einer Natriumphosphatlösung weggenommen. Man verdampft die filtrirte Flüssigkeit bis fast zur Trockne, säuert vorsichtig mit verdünnter Essigsäure an und fällt die siedende Lösung durch eine warme Lösung von Cinchonaminsulfat. Man lässt den krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Cinchonamin absetzen, filtrirt und wäscht mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Cinchonaminnitratlösung und zuletzt mit einer kleinen Menge reinen kalten Wassers aus. 359 Theile Cinchonaminnitrat entsprechen 54 Th. Salpetersäure. Zur Bestimmung der in Pflanzen enthaltenen Nitrate fällt man in dem Auszuge die Chlo-

1) A. Certes: Analyse micrographique des eaux (Paris 1883).
2) Chemic. Rew. 13 S. 243.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 17 und 353.
4) Compt. rend. 99 S. 191.

ride durch essigsaures Blei, entfernt das überschüssige Blei durch Natriumsulfat und verfährt dann wie vorhin angegeben.

Im Hilger'schen Laboratorium[1]) in Erlangen geschieht die Bestimmung der Salpetersäure in folgender Weise: Reines Indigotin wird mit der 20- bis 30fachen Menge chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure innig zerrieben, das Gemenge einen Tag lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen und dann ohne zu filtriren in Wasser gegossen (auf 1 Grm. Indigo beiläufig 1,5 Liter Wasser). Dabei scheidet sich das unveränderte Indigotin und auch die Indigomonosulfosäure unlöslich ab. Durch Absetzenlassen und Filtriren erhält man eine Lösung der Indigodischwefelsäure, welche noch so weit verdünnt werden muss, dass 5 Kubikcentim. derselben 5 Kubikcentim. einer Kaliumnitratlösung (0,0962 Grm. KNO_3 im Liter), die mit 5 Kubikcentim. chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt sind, eben dauernd blaugrün färben. 5 Kubikcentim. Indigo entsprechen alsdann genau 60 Milligrm. Salpetersäure (HNO_3) im Liter. — Die Ausführung der Titration wird am besten in kleinen Glaskölbchen von 25 bis 30 Kubikcentim. Inhalt derart vorgenommen, dass man zu 5 Kubikcentim. concentrirter reiner Schwefelsäure und 5 Kubikcentim. des zu untersuchenden Wassers im raschen, aber noch tropfenweisen Strahl die Indigolösung aus einer Gay-Lussac-Bürette unter stetem Umrühren zufliessen lässt. Ein momentaner Ueberschuss der Indigolösung muss vermieden werden, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden.

G. Loges[2]) verwendet zur Bestimmung der Härte des Wassers mit Seifenlösung ein etwa 4 Millim. weites, 15 Centim. langes Messingrohr, dessen 1 Centim. weite Kugel mit 30 feinen Durchbohrungen versehen ist. Zur Ausführung der Härtebestimmung befestigt man Blaserohr und Bürette für Titerflüssigkeit dicht neben einander an einem Halter. Man bringt dann 40 Kubikcentim. bezieh. eine geringere, mit destillirtem Wasser auf 40 Kubikcentim. aufgefüllte Menge des zu untersuchenden Wassers in ein Becherglas, dessen Grösse so zu wählen ist, dass die Flüssigkeitsschicht 2 bis 3 Centim. hoch ist. Indem man nun einen kräftigen, möglichst gleichmässigen Luftstrom durch das Rohr treibt, bringt man durch Heben des Glases die Kugel in das Wasser und regelt mit der anderen Hand den Zufluss der Seifenlösung aus der Bürette.

H. Jackson[3]) bestätigt, dass bei Wasser, in welchem die Härte durch Magnesia verursacht ist, die Bestimmung mit Seifenlösung von der quantitativen Analyse verschiedene Resultate gibt. Verfasser findet, dass, wenn Magnesia allein vorhanden ist, die Seifenprobe bei einer Härte des Wassers von 20⁰ (nach Clark's System) unzuverlässig

1) Correspond. d. freien Vereinigung bayer. Vertreter d. angew. Chemie Nr. 1. Die Bestimmung der Salpetersäure mit reinem Indigotin wurde zuerst vom Verf. angegeben; vgl. Dingl. polyt. Journ. 213 S. 425.
2) Chem. Zeit. 1884 S. 69.
3) Chemic. News 49 S. 149.

wird. Wenn Calcium- und Magnesiumsalze zusammen vorkommen und letztere nicht mehr als 10° ausmachen, so findet kein Einfluss statt, so lange das Calciumsalz 6° nicht überschreitet. Sobald das Wasser unter diesen Grad verdünnt oder wenn bei der Bestimmung auf 70° erwärmt wird, so ist die Seifenmethode angeblich vollkommen zuverlässig. Statt Seifenlösung hat Jackson auch gemischte Lösungen von stearinsaurem und ölsaurem Natron angewendet und keine Aenderung in den Resultaten gefunden. Die Annahme, dass die Resultate beim Arbeiten bei höherer Temperatur von den bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen abweichen, findet Verfasser nicht bestätigt (vgl. J. 1883. 1022).

A. W. Blyth[1]) versetzt das auf Blei zu untersuchende Wasser mit einer alkoholischen Cochenillelösung; bei Gegenwart von Blei wird das Wasser violettblau bis bläulichroth. — Wedell[2]) verwendet in entsprechender Weise einen alkoholischen Campecheholzauszug.

C. Schneider[3]) findet, dass das weiche, nur Spuren von Schwefelsäure und Kalk enthaltende Boberwasser aus neuen Bleiröhren ziemlich erhebliche, aus 18 Jahre lang gebrauchten aber noch immer nachweisbare Mengen Blei aufnimmt. (Wenn Schneider aber deshalb die Verwendung von Bleiröhren allgemein für Quellwasser als bedenklich bezeichnet, so geht er damit zu weit[4]).)

A. Arche[5]) untersuchte ein Braunkohlen-Grubenwasser, welches für Fischteiche untauglich war.

Nach Analysen von Novak[6]) enthielt das Wasser im Hochbehälter der Wiener Hochquellenleitung am 8. Januar 1883 (Kaiserbrunn und Nixensteinerquelle) und am 26. Februar (ausser diesen auch das Pottschacher Werk) in 1 Liter Milligramm:

	8. Januar	26. Februar
Chlor	1,32	3,56
Schwefelsäure	12,51	21,10
Kieselsäure	2,08	2,18
Kali	0,47	0,94
Natron	3,86	4,66
Kalk	73,90	83,27
Magnesia	13,91	16,39
Eisenoxyd	0,01	0,01
Organische Substanz	1,25	1,77
Trockenrückstand	175,90	206,48

H. Zobel[7]) beschreibt das Wasserwerk in Stuttgart.

W. Kröber[8]) untersuchte die Bewegung des Wassers in

1) Scientif. Americ. 1884 S. 232.
2) Pharm. Journ. 1884 S. 717.
3) Archiv der Pharm. 222 S. 185.
4) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 302 u. 319.
5) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 132.
6) Zeitschrift des österr. Ingen.- u. Architekten-Vereins 1884 S. 13.
7) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *557.
8) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 617.

Sandschichten, — R. Nichols[1]) die Filtration von Salzlösungen durch Sand.

Ueber die Wasserversorgung von Zürich liegen beachtenswerthe Gutachten vor von A. Heim, C. Cramer und G. Lunge[2]).

E. Egger[3]) hat eine grosse Anzahl von Brunnenwasser und Leitungswasser aus der Provinz Rheinhessen untersucht.

R. Hering[4]) bespricht die Wasserversorgung von Philadelphia.

Die Sandfilter bei Tegel bewähren sich[5]); die Algen im Rohrnetze verschwinden wieder (vgl. J. 1883. 1023).

Nach Lueger[6]) sind vor der Anlage eines Sandfilters in der Regel drei Umstände gegeben, mit welchen zu rechnen ist: die zu filtrirende Wassermenge und ihre Beschaffenheit, die Art des zur Verfügung stehenden Filtersandes und die übliche Mächtigkeit der Sandschicht, durch welche filtrirt wird und in der Regel 1 Meter beträgt. Der letztgenannte Werth ist lediglich deswegen allgemein angenommen, weil alle seitherigen Erfahrungen darauf beruhen; wissenschaftlich zu begründen ist diese Festsetzung der Schichtdicke nicht. — Die Aufgabe, welche zu lösen ist, verlangt die Beantwortung folgender Fragen: 1) Ist der vorhandene Sand geeignet, das zugeleitete trübe Wasser bestimmter Art überhaupt zu klären? 2) Bei welcher Druckhöhe erfolgt diese Klärung vollständig? 3) Welche Grösse erhält die gesammte Filterfläche für eine bestimmte zu filtrirende Wassermenge? Die Fragen 2 und 3 können nur dann in Betracht kommen, wenn die Frage 1 bejaht werden kann, was aber bei genügender Schichtdicke stets möglich ist. Man gelangt zu der Lösung der Aufgabe durch einen einfachen Versuch. Stellt man nämlich einen Kasten von Holz oder Blech von der Form Fig. 291 und 292 her, so kann zu der Abtheilung F trübes Wasser zugeleitet und aus dem Raume C filtrirtes Wasser mittels Hahn A abgelassen werden. Die Abtheilung F besitze einen Ueberlauf U, welcher breit genug ist, um die Annahme constanter Wasserhöhe in derselben mit genügender Annäherung zu gestatten; in dieser Abtheilung F befinde sich ferner das zu erprobende Filtermaterial in einer Höhe h auf dem Siebe S auf-

Fig. 291.

Fig. 292.

1) Journ. of the Assoc. of Engineering Soc. 1884 Nr. 8.

2) Experten-Gutachten betr. verschiedene in Untersuchung gezogene Quellwasser. 1. Quellen im hintern Wäggithal; 2. das städtische Leitungswasser in Zürich. (Zürich 1884.)

3) Beiträge zu einer Hydrologie f. d. Prov. Rheinhessen (Mainz 1884).

4) Journ. Frankl. Inst. 118 S. 138.

5) Deutsche Bauzeit. 1884 S. 47.

6) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 233.

gelagert. Lässt man nun durch den Hahn A Wasser austreten, so wird der Wasserspiegel in der Abtheilung C sinken und das Maass der Absenkung H wird proportional der Arbeit sein, welche das Wasser beim Durchgange durch das Filter verrichtet. (Ist Q die durchgeflossene Wassermenge, so ist γQH die verrichtete Arbeit des Wassers und diese ist äquivalent der Arbeit im Filter, bestehend aus der Ueberwindung der Reibungswiderstände, den Aenderungen der lebendigen Kraft u. dgl.) Für eine bestimmte Trübung des Wassers in F gibt es aber eine entsprechende Stellung des Hahnes A, bei welcher das filtrirte Wasser jenen Klarheitsgrad erreicht hat, welcher für bekannte Zwecke erforderlich ist; wäre der Hahn weiter geöffnet, so würde mehr Wasser ausfliessen; dasselbe wäre aber nicht mehr klar, sondern getrübt. Diese Stellung des Hahnes lässt eine bestimmte Wassermenge Q entweichen und, sobald Q gemessen ist, können die obigen Fragen beantwortet werden. — Die Frage 1 erledigt sich dadurch, dass überhaupt bei irgend welcher Stellung des Hahnes A klares Wasser erhalten werden kann. Die Frage 2 kann beantwortet werden durch Messung des Höhenunterschiedes H zwischen dem Wasserspiegel in der Abtheilung F und jenem in der Abtheilung C. Die Frage 3 löst sich aus der Proportion $Q : Ft = V : xT$, worin bedeuten: t die bis zum Auslaufe der Menge Q durch den Hahn verstrichenen Sekunden, T die Anzahl Sekunden, innerhalb welcher die zu filtrirende Wassermenge V gebraucht wird, F die Wasserfläche des trüben Wassers im Versuchsfilter, d. h. die Querschnittsfläche der Sandschüttung, endlich x die gesuchte Grösse der gesammten Filterfläche. — Es ergibt sich unmittelbar: $x = (VFt) : (QT)$, womit die Aufgabe im Allgemeinen gelöst wäre, sofern der Sand in der That Wasser von der Klarheit ergibt, wie dieselbe gewünscht wird.

Es kommen jedoch noch zwei Umstände in Betracht: die allmähliche Verstopfung und der Betrieb des Filters. Der letztere erfordert bei nach und nach enger werdenden Durchflussöffnungen zwischen den Sandkörnern eine grössere Druckhöhe H; man darf dieselbe bei den üblichen Filterconstructionen, bei welchen der Sand durch allmählich gröber werdende Unterlagen in Kies übergeht, nicht höher als auf etwa 1,2 Meter steigern, bei ganz feinem Sande nicht einmal auf diese Höhe, wenn das Filter nicht verderben soll. Bei einer derartigen Druckhöhe kommt nämlich das Gewicht des Wassers auf den Filtersand so zur Wirkung, dass die auf der obersten Schicht liegenden Schlammtheilchen u. dergl. mit dem Sande zusammengepresst werden, wodurch sich alsbald die Durchgangswege für das zu filtrirende Wasser schliessen. Sobald für den Wasserdurchgang nahe an 1 Meter Druckhöhe erforderlich ist, wird es Zeit, das Filter auszuschalten und die oberste Schlammschicht zu entfernen, wodurch dann die Poren wieder geöffnet werden. Der Vorgang kann an dem Versuchsapparate leicht studirt und für jede besondere Art von Sand und Zuleitungswasser der Grenzwerth von H ermittelt werden. — Auch die allmähliche Verstopfung des Filters lässt sich an dem kleinen Probeapparate erkennen. Zu diesem Zwecke lasse man

eine ganz bestimmte Menge trüben Wassers M durch das Filter fliessen und bestimme von derselben Menge M durch Ablagerung in einem Glasgefässe die im Zuleitungswasser vorhandene Verunreinigung. Während die Grösse M das Filter durchströmt, muss dieselbe ganz das gleiche Maass Verunreinigung dem Filter mittheilen, welches die Ablagerung im Glasgefässe zeigt; nur wird dabei ein Theil in das Innere des Filters eindringen, während der andere Theil an der Oberfläche F liegen bleibt. Nimmt man deshalb die oberste Sandlage sammt der Verunreinigung ab und scheidet durch Waschung mit reinem Wasser den Sand von derselben, so wird sich ein geringeres Maass an Trübung ergeben als im Glasgefässe; der Unterschied bezeichnet die Schlammmenge, welche in das Innere des Filters gedrungen ist. Die Verunreinigung der Oberfläche des Filters und die in das Innere des Filters eindringende Beschmutzung sind nach dem Gesagten leicht aus einander zu halten; auch ist von vorn herein klar, dass die erstere Art der Verunreinigung viel leichter beseitigt werden kann als die letztere. Im ersteren Falle wird einfach die oberste Schicht des Filtermaterials abgehoben, im zweiten muss das ganze Filtermaterial gewaschen oder durch neues ersetzt werden. Je mehr man deshalb für irgend eine Wassertrübung die erte Art der Ablagerung begünstigen und die zweite vermeiden kann, um so passender ist der als Filter dienende Sand. — Mit dem beschriebenen Versuchsapparate kann man dies gründlich erforschen. Theoretisch unumstösslich ist der Satz, dass die Ablagerung aller im Wasser schwebenden Stoffe an der Filteroberfläche unbedingt erreicht wird, wenn die Querschnittsabmessungen dieser Stofftheilchen erheblicher sind als die Wegöffnungen zwischen den einzelnen Sandkörnchen. Je kleiner und zahlreicher aber die kleinen Körper sind, welche die Trübung des Wassers veranlassen, desto engerer Wege bedürfen dieselben zu ihrer Zurückhaltung; ist also eine feine Wassertrübung auszuscheiden, so eignet sich hierfür ein feiner Sand und umgekehrt. Da überdies bei feinem Sande die Oberfläche der Sandkörnchen zunimmt, so ist den weniger in das Innere des Filters eindringenden Trübungen reichlichere Gelegenheit zum Anhaften geboten; alle diese Umstände verhüten jede tiefgehende Verunreinigung des Filters. Auch durch gröberen Sand von entsprechender Schichtdicke kann das Ziel, die vollständige Beseitigung jeder Wassertrübung, erreicht werden; man muss zu diesem Zwecke nur die Filtrationsgeschwindigkeit entsprechend vermindern. In diesem Falle lagert sich aber die Trübung des Wassers hauptsächlich im Inneren des Filters ab und verdirbt dasselbe rascher der ganzen Schichttiefe nach, was mit Rücksicht auf Ersparniss an Reinigungskosten verhütet werden sollte. Im Uebrigen ist ganz zweifellos, dass die Fähigkeit eines Filters, das durchgeleitete Wasser vollkommen zu klären, in allen Fällen um so grösser wird, je feiner der zur Filtration verwendete Sand, gegebenenfalls auch, je geringer die bei einer bestimmten Sandart angewendete Filtrationsgeschwindigkeit ist. Bei genügend grosser Mächtigkeit der gröberen Sandschicht kann ein Faktor den anderen vollständig ersetzen, d. h. man kann jede Trübung

bei geringer Geschwindigkeit und grosser Schichtdicke im Filter ebenso beseitigen, wie man dies durch Anwendung ganz feinen Sandes zu thun vermöchte. Im Allgemeinen aber wäre die Verwendung feinen Sandes deshalb vorzuziehen, weil dabei die tiefer gehenden Beschmutzungen des Filters verhütet werden. — Praktisch liegen nun die Dinge etwas anders. Die Kosten des Betriebes und die Schwierigkeiten desselben steigern sich bei einem aus feinem Sande bestehenden Filter sehr bedeutend und erreichen schon bei einer mittleren Korngrösse von 0,3 Millim. ein Maass, durch welches die Filtration praktisch unmöglich gemacht wird. Man müsste bei noch feinerem Sande die Filter unter Umständen täglich ein oder mehrere Mal reinigen, was absolut undurchführbar ist. Es wird deshalb auch dann, wenn feiner Sand billig und leicht beschafft werden kann, nicht immer vortheilhaft sein, sich dessen zu bedienen. Die Erfahrung lehrt, dass jeder Wassertrübung eine Sandart von bestimmter Korngrösse entspricht, bei welcher die Filtration zum billigsten Preise bewirkt werden kann; durch den angegebenen Versuch kann man dieses Verhältniss erforschen. In den meisten vorkommenden Fällen liegt jedoch die Sache so, dass man in der Nähe des Ortes, an welchem trübes Wasser geklärt werden soll, überhaupt keine Wahl bei dem anzuwendenden Sande hat, sondern eine ganz bestimmte Sorte desselben zu verwenden gezwungen ist. Es gibt sodann nur 2 Faktoren, über welche man frei verfügen kann: die Schichtdicke des Filters und die Filtrationsgeschwindigkeit bezieh. das von diesen Annahmen abhängige Gefälle H. Eine vollkommene Klärung ist auch in diesem Falle immer möglich, aber nur durch eine Vermehrung der Schichtdicke auf ein höheres als das normale Maass von 1 Meter. Da die Grösse der erforderlichen Filterfläche und die Durchflussgeschwindigkeit in gegenseitigem Abhängigkeitsverhältnisse stehen, so dass die erstere wächst, wenn die letztere abnimmt und umgekehrt, so wird auch hier der Versuch allein die zusammengehörigen vortheilhaftesten Verhältnisse bei der Wahl erkennen lassen. Wenn Sandfilter einen schlechten oder gar keinen Erfolg ergeben, so ist daran nur die unrichtige Anlage, der Mangel einer wohlverstandenen und gründlichen Voruntersuchung die Ursache[1]).

Das sogenannte Mikromembranfilter von F. Breyer[2]) besteht aus mit Asbest überzogenem Drahtgitter.

Ch. Chamberland[3]) empfiehlt das Wasser durch unglasirte Porzellangefässe zu filtriren, um die Mikroorganismen zurückzuhalten.

Weitere Filter wurden ferner angegeben von J. W. Hyatt in Newark (*D. R. P. Nr. 25 541 u. 28 547), — C. Pieper in Berlin (*D. R. P. Nr. 28 086)[4]), — P. A. Maignen in London (*D. R. P. Nr. 26 662), — W. Oldham in London (*D. R. P. Nr. 25 428), —

1) Vgl. F. Fischer: Chem. Technologie des Wassers S. *188.
2) Mikromembranfilter (Wien 1884).
3) Compt. rend. 99 S. 247.
4) Vgl. [illegible] Journ. 252 S. *281; 255 S. *72.

G. Fulda in Berlin (*D. R. P. Nr. 26480), — C. Piefke in Berlin (*D. R. P. Nr. 25740) — und S. H. Johnson[1]).

Die bekannte Reinigung des Wassers mittels Kalkmilch empfehlen J. H. Porter[2]) und E. M. Dixon in Glasgow (Engl. P. v. 26. April 1883).

Kesselstein von Brédéah aus Oran hatte nach Poncelet[3]) folgende Zusammensetzung:

Schwefelsaures Calcium . .	5,90 Proc.
Kohlensaures Calcium . . .	39,50
Magnesiumhydrat	5,00
Kohlensaures Magnesium . .	49,50
Eisen	Spur

W. Meunier[4]) berichtet über folgende, vom Elsasser Dampfkesselvereine untersuchte Kesselsteinmittel.

Désincrustant von L. Constant u. Comp. in Clichy-la-Garenne ist eine braune, alkalische, viel Aetznatron, nebst Catechu u. dgl. enthaltende Flüssigkeit.

Désincrustant von Borgnis u. Comp. in Turin ist eine braune, nach Terpentin riechende, schwach saure Flüssigkeit, welche 26 Proc. feste Stoffe, davon 2 Proc. Asche enthält. Es besteht wesentlich aus Harzseife, welche das Speisewasser durch Bildung unlöslicher Kalkseife reinigen soll.

Lithoréactif von Th. Raillard u. Comp. in Basel besteht aus einer Lösung von kohlensaurem und ätzendem Alkali mit organischen Extractivstoffen, Catechu u. dgl.

Extrait de végétaline von G. Compère u. Comp. in Paris bildet eine braune, syrupöse, stark alkalische Flüssigkeit, enthält viel Seesalz, Aetznatron, kohlensaures Natrium und organische Stoffe; 100 Kilogrm. kosten 48 Mark. Als Végétaline naturelle liefern dieselben 100 Kilogrm. Meeresalgen für 32 Mark (J. 1883. 1032).

Als Désincrustant végétal liefert Waltefangle in Besançon für 60 Mark 100 Kilogrm. einer rothen, stark schwefelsauren Flüssigkeit, welche schwefelsaure Thonerde, Eisen und etwas Kalk enthält. Dass dieselbe Eisen stark angreift und die Kesselsteinbildungen verschlimmert, liegt auf der Hand.

Antitartre von Willermoz u. Rieger in Lyon ist eine braune, alkalische Gerbsäure, Soda, Aetznatron und Chlornatrium haltige Flüssigkeit. 100 Kilogrm. kosten 48 Mark.

Poudre algérienne von Serbat ist jetzt ein graues Pulver, welches aus Sand, Stroh, Sägespänen, Haaren, schwefelsaurem Blei, Thonerdesilicat und sonstigen völlig unwirksamen Stoffen besteht[5]).

---

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. *126.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 51; Dingl. polyt. Journ. 253 S. *35.
3) Annal. des mines 5 S. 161.
4) Bullet. de Mulhouse 1884 S. 247.
5) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 220 S. 176.

Désincrustant Gras Ricour bildet eine braune, stark alkalische, nach Harz riechende Flüssigkeit, welche aus einer Lösung von roher Soda und etwas Harz besteht.

Als Eau aimantée verkaufen C. Defrance, L. Vernauchet u. Vialet in Paris für 64 Mark 100 Kilogrm. einer gelben concentrirten Sodalösung.

Désincrustant végétal liquide von Nicolau in Lyon bildet eine braune, zähe, saure Flüssigkeit, welche wesentlich aus Melasse besteht. 100 Kilogrm. kosten 60 Mark. — Der Schwindel mit werthlosen Geheimmitteln gegen Kesselsteinbildungen scheint also in Frankreich ebenfalls in höchster Blüthe zu stehen (vgl. J. 1883. 1030).

Nach Gebr. Stollwerck in Köln (D. R. P. Nr. 27 151) kann man statt der beschriebenen Siebeinlagen im Oberkessel auch einfache, in gewissen Abständen aufrecht neben einander angeordnete Wellblecheinlagen verwenden, über welche das Speisewasser beim Kreislaufe im Kessel weggeführt wird, oder es können durchlässige Kieseinlagen, Riedgeflechte, Drahtgewebe, Reissigbündel, sehr grobes Leinengewebe, Holzgitter, Kordelnetze, Schlehbuschholz oder Dornen wie in einem Gradirwerke o. dgl. zweckentsprechend angeordnet und in diesen die Kesselstein bildenden Substanzen des Wassers aufgefangen und gesammelt werden (vgl. J. 1883. 1028).

H. Deininger und E. Schulze in Berlin (D. R. P. Nr. 27 235) wollen zur Reinigung des Speisewassers die Verbindungen von Bleioxyd mit Alkalien oder alkalischen Erden verwenden. Wird dem Speisewasser die durch Vorversuche festgestellte erforderliche Menge der Bleioxydverbindung, z. B. Calciumplumbat, zugefügt, so findet ein gegenseitiger Austausch der Salze statt, die Kohlensäure und Schwefelsäure der im Wasser gelösten Salze geht mit dem Bleioxyde eine unlösliche Verbindung ein, welche sich mit dem Kalke und anderen erdigen Bestandtheilen aus dem Speisewasser ausscheiden. Diese Zusätze sind besonders wirksam bei sauren Wässern, z. B. Grubenwässern, welche freie Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff u. s. w. enthalten. In derselben Weise können die genannten Plumbate auch zur Zersetzung der Chloride des Meerwassers dienen. Nach der Klärung des Wassers, welche durch Erhitzen desselben mittels Dampf beschleunigt wird, kann man dasselbe zum Speisen anwenden. (Die Plumbate sind jedenfalls erheblich theurer als Soda, ohne irgend welche Vorzüge vor dieser zu haben; vgl. J. 1883. 1030.)

C. B. Dudley (Amerik. P. Nr. 291 168) will das Dampfkesselspeisewasser mit Baryumhydrat und dann mit Soda behandeln.

Rosenberg in St. Petersburg (Engl. P. 1883 Nr. 3395) will die Kesselsteinbildungen durch Kartoffeln, geschälte Kastanien und Erbsenbrei verhüten [1]).

---

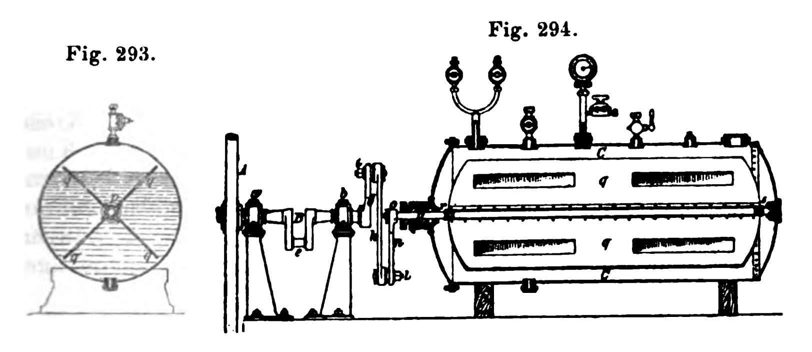
1) [illegible]d. Fischer: Chem. Technologie des Wassers S. 239 u. 276.

Bergk[1]) empfiehlt das Verfahren von Berenger-Stingl.

Mineralwasser. K. Birnbaum[2]) untersuchte die Zusammensetzung des Wassers der neuen Mineralquellen in Freyersbach.

Bei dem Mischapparate für Mineralwasser von E. Gressler in Halle a. S. (*D. R. P. Nr. 24 708) sitzt das von Hand oder durch Riemenbetrieb bewegte Schwungrad *A* (Fig. 293 und 294) an der gekröpften Welle *B*, welche bei *a* und *b* gelagert ist und bei *e* die Kolbenstange der Kohlensäurepumpe treibt. Die Kurbel *g* ist mit einem Schlitze versehen, in welchem der Schraubenbolzen *i* verstellbar angeordnet und mit der Zugstange *k* in Verbindung gebracht ist. An dem anderen Ende

Fig. 293. Fig. 294.



der Zugstange sitzt der Schraubenbolzen *l*, welcher in dem Schlitze *m* der Kurbel *n* ebenfalls verstellbar befestigt ist. Die Kurbel *n* greift bei *o* die Welle *p* an und diese ist in einem der Grösse des Apparates entsprechenden Abstande, parallel zu der gekröpften Welle *B*, im Mischgefässe *C* bei *r* und *s* gelagert. Auf der Welle *p* sind zwei oder auch vier durchbrochene Flügel *q* angebracht, welche, in Bewegung gesetzt, die Mischung der Kohlensäure mit dem Wasser bewirken. Der Apparat wirkt in der Weise, dass, wenn das Schwungrad *A* eine Umdrehung macht, sich die Kurbel *g* ebenfalls einmal herumdreht. Da nun die Kurbel *n* länger ist als die Kurbel *g*, so wird bei einer Umdrehung der letzteren die erste nur ein Kreisstück beschreiben; in Folge dessen macht die Rührvorrichtung eine kräftige hin- und hergehende Bewegung. Der Ausschlagswinkel der Kurbel *n* aber kann nach Bedarf innerhalb gewisser Grenzen vergrössert oder verkleinert werden. — Die Sättigung des Wassers mit Kohlensäure soll auf diese Weise weit schneller erfolgen als in den bisherigen Mischapparaten.

Nach O. Kropff in Nordhausen (*D. R. P. Nr. 25 779) ist bei seinem neuen Apparate zur Erzeugung moussirender Getränke in das Mischgefäss *a* (Fig. 295 S. 1084) ein anderes Gefäss *b* eingehängt; welches mit Eis gefüllt wird, um die Flüssigkeit während des

1) Civilingenieur 1884 S. 452.
2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1614.

Imprägnirens zu kühlen; ausserdem vertritt *b* die Stelle eines Rührwerkes, indem im unteren Theile von *b* ein kleiner Raum *c* hergestellt und dieser mit einigen kleinen Löchern versehen ist. Ist dieser Theil durch Drehung der Kurbel *o* oben angelangt, so entleert er sich und an die Stelle der Flüssigkeit tritt Kohlensäure, welche durch abermalige Drehung mit nach unten genommen wird und durch die kleinen Löcher entweicht. Die Kohlensäure tritt bei *n* in den unteren Theil der Waschflasche *l*, geht durch das Sieb *m* — welches zur leichteren Reinigung herausgenommen werden kann — und das darüber stehende Wasser und gelangt durch Rohr *k i*, Stopfbüchse *f* und Rohr *h* in das Mischgefäss *a*, welches fast ganz mit der zu imprägnirenden Flüssigkeit gefüllt ist. Durch den Hahn *g* wird die fertige Flüssigkeit abgelassen; das Rohr *d* steht mit den zu füllenden Flaschen in Verbindung, um den Druck auszugleichen.

Th. Keil in Halle (*D. R. R. Nr. 29 845) beschreibt einen Kohlensäureentwicklungsapparat[1]).

Um flüssige Kohlensäure leicht und gefahrlos in bestimmt abgemessenen Mengen dem Mischgefässe oder Windkessel zuzuführen, wird nach E. Luhmann in Rogasen, Posen (*D. R. P. Nr. 29 678) die Kohlensäureflasche *A*, wie Fig. 296 zeigt, mit dem Ausflussrohre nach

Fig. 295.

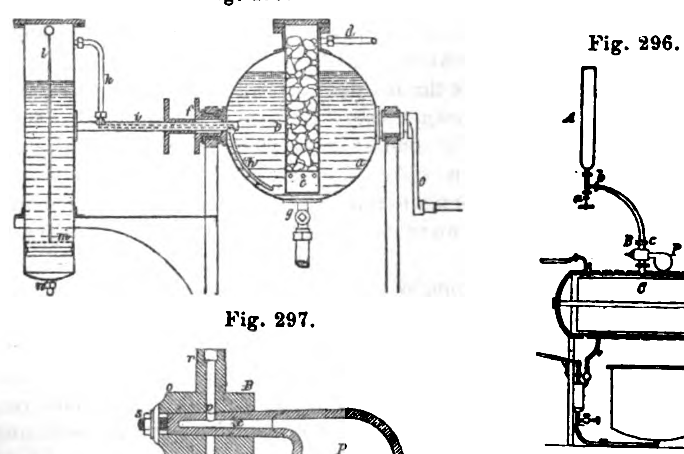


Fig. 296.

Fig. 297.

unten aufgestellt und mittels Verschraubungen und Verbindungsrohr *b c* mit dem Apparat *B* verbunden, welcher ein retortenförmiges, dickwandiges, aus Rothguss hergestelltes Gefäss *P* (Fig. 297) enthält, dessen Hals *x* genau in die Hülse *o* passt. Bei *s* wird der Hals *x* des Be-

1) D[illegible] Journ. 255 S. *294.

hälters *P* in der Art eines gewöhnlichen Hahnes so durch eine Schraubenmutter festgehalten, dass sich *x* in der Hülse *o*, luftdicht schliessend, drehen lässt. In der gezeichneten Stellung des Gefässes *P* füllt sich dasselbe nach der Oeffnung des Absperrventiles *a* durch Oeffnung *v* mit flüssiger Kohlensäure, indem die im Innern von *P* enthaltene gasförmige Kohlensäure zusammengepresst wird und in die Höhlung des Stutzens *r* und in das Rohr *b c* entweicht. Wird *P* um einen Winkel von 90° gedreht, so ist die Verbindung *v* mit dem Kohlensäurebehälter *A* abgeschlossen, eine Verbindung mit der Durchbohrung *t* bezieh. dem Mischgefässe *C* aber noch nicht hergestellt. Diese ist erst dann vorhanden, wenn *z* nach oben gedreht wird und die Oeffnung *v* mit dem Kanale *t* zusammenfällt. In dieser Stellung fliesst die in *P* eingeschlossene flüssige Kohlensäure in das Mischgefäss *C*. Man hat es in der Hand, durch schnellere Umdrehung von *P* oder dadurch, dass *P* von Zeit zu Zeit in solche Stellung gebracht wird, dass *v* nur zu einem ganz kleinen Theile vor der Oeffnung *t* sich befindet, einen beliebigen Theil des Inhaltes von *P* in das Mischgefäss *C* fliessen zu lassen und denselben durch Umdrehen der Mischflügel mittels der Kurbel *d* sofort in dem in *C* befindlichen Wasser aufzulösen.

W. Raydt[1]) macht auf die Bedeutung der flüssigen Kohlensäure (geliefert von Kunheim u. Comp. in Berlin) für die Herstellung von Mineralwasser aufmerksam.

Hayward Tyler u. Comp.[2]) liefern die äussere Ansicht eines Mineralwasserapparates[3]).

P. Jeserich[4]) erinnert daran, dass ein Gehalt an Nitraten in den künstlichen Mineralwässern keineswegs immer auf die Verwendung von unreinem Brunnenwasser, sondern mehrfach auf Salpeter haltiges Salz und Soda zurückzuführen ist.

Eis. F. Windhausen in Berlin (*D. R. P. Nr. 23112) will wieder Schwefelkohlenstoff als Kälte erzeugendes Mittel verwenden[5]).

Nach L. Chenut[6]) ist eine Windhausen'sche Vacuummaschine von der Société industrielle „La Pneumatique" der Paul'schen Bierbrauerei in Savigny-sur-Orge (Depart. Seine-et-Oise) geliefert worden. (Windhausen's Name wird in dem Berichte a. a. O. nicht genannt.) Dieselbe erzeugt in 24 Stunden 12000 bis 15000 Kilogrm. Eis, erfordert eine Dampfmaschine von 7 bis 8 Pferdekr. und soll sich bewähren (J. 1883. 1032).

---

1) Zeitschrift f. Mineralwasserfabr. 1884 S. 105.
2) Engineering 38 S. 426.
3) Vgl. The Mineral Waters of Europe, including a Short Description of Artificial Waters. By C. R. C. Tichborne and Prosser James (Baillière, Tindall and Cox, 1883).
4) Zeitschrift f. Mineralwasserfabr. 1 S. 2.
5) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *368.
6) Annal. industr. 1884 S. *75.

Der Klareis-Gefrierapparat von W. Richter in Berlin (*D. R. P. Nr. 26 423) soll dazu dienen, unter Anwendung von kalter Salzlösung Wasser in klares Eis zu verwandeln. Das Gefäss *c* (Fig. 298), in welches das sternförmige Gefäss *a* mittels der Deckel *d* wasser- und luftdicht eingesetzt ist, dient zur Aufnahme der gekühlten Salzlösung. Dasselbe ruht mit den Hohlachsen *e* in den Lagerstühlen *f* und kann durch die auf einer der Achsen *e* befindlichen Schneckenräder *g* und der Schraube *h* in drehende Bewegung gesetzt werden. Die Knierohre *i*, welche, an den Hohlachsen *e* beliebig gedreht, die Fortsetzung derselben

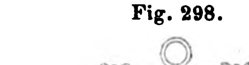
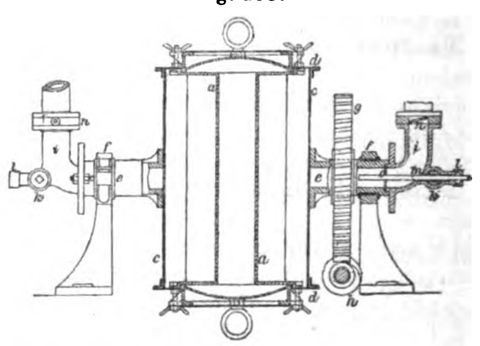


Fig. 298.



bilden, sind mit Hähnen *k* und Büchsendichtungen *l* behufs Einführung von Thermometern *m* versehen. In den Knierohren *i* befinden sich zur Regulirung der durchströmenden Salzlösung Drosselklappen *n*, für welche indess auch Ventile oder Hähne angewendet werden können. Die Dichtung zwischen den Achsen *e* und den Knierohren *i* wird durch die eingelegten Pockholzringe *o* bewirkt. Beim Betriebe wird in das Gefäss *a* so viel Wasser eingelassen, dass an der Füllung des Volumen des inneren cylindrischen Raumes, in welchen die Zellen münden, sowie das Volumen der mehr oder minder gewölbten Deckel fehlt. Durch die Knierohre und die Hohlachsen wird in das Gefäss *c* kalte Salzlösung eingeführt und hierauf der Apparat mittels der Schraube *h* in Bewegung gesetzt. In dem Gefässe *a* wird sich nun bei jeder Umdrehung des Apparates ein Theil der Zellen entleeren, die inneren Wandungen derselben werden von dem zu gefrierenden Wasser überrieselt. Durch dieses Ueberrieseln wird klares oder blankes Eis erzeugt; die die äusseren Wandungen der Zellen bespülende kalte Salzlösung bewirkt nämlich, dass die die Zellen durchrieselnde Flüssigkeit nach und nach an den Wandungen der Zellen gefriert, so zwar, dass in einem gewissen Zeitraume die Zellen voll gefroren und der cylindrische Raum, in welchen die Zellen münden, leer ein wird. Nach Oeffnen der Deckel *d* und Erwärmen der Zellenwanungen, zu welchem Behufe die Salzlösung vorher abzulassen ist, wird as Eis aus den Zellen fallen und die Füllung kann erneuert werden.

Zur Kühlung, Reinigung und Anfeuchtung eines Luftstromes für Malztennen, Versammlungsräume u. dgl., sowie zur Abkühlung und Verdunstung warmer Flüssigkeiten will die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen in Wiesbaden (*D. R. P. Nr. 26 623) in entsprechender Weise, wie dies bei Leuchtgasreinigern und Maischapparaten bereits geschieht, grosse Flächen während einer langsamen Bewegung abwechselnd in das Wasser eintauchen und von dem Luftstrome bespülen lassen. Dieselbe (*D. R. P. Nr. 26 981) verwendet Rührwerke in den Gefrierzellen zur Gewinnung von Klareis.

F. Reese in Dortmund (*D. R. P. Nr. 29 286 und 29 711) beschreibt Maschinen zum Kühlen von Flüssigkeiten.

Die Einrichtung eines Laboratoriums für Untersuchungen bei niederer Temperatur wird beschrieben[1]).

Literatur.

Schmitt: Mittheilungen aus der amtlichen Lebensmittel-Untersuchungsanstalt und chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden. 1883/84. — Dieselben sind sehr beachtenswerth.

Second Annual Report of the State Board of Health of New-York. 1882. Derselbe bringt auch Mittheilungen über Nahrungsmitteluntersuchungen.

---

1) Génie civ. 4 S. 341; Dingl. polyt. Journ. 252 S. 134.

VI. Gruppe.

Chemische Technologie der Faserstoffe.

Thierische Faserstoffe.

Bei der selbstthätigen Wollwaschkufe von G. Meyer in Schaffhausen (*D. R. P. Nr. 25 398) wird die Beförderung durch die Kufe durch die Strömung der Waschflüssigkeit unter Zuhilfenahme langsam umlaufender Rechenräder bewirkt; zugleich aber ist eine Spülung der Wolle durch von unten einströmende Waschflüssigkeit vorgesehen. — Statt der Rechen dienen bei einer neueren Anordnung Meyer's (*D. R. P. Nr. 27 290) ausschliesslich in die Waschflotte eingespritzte Flüssigkeitsstrahlen zur Fortbewegung der Wolle.

Die Waschmaschine von E. Tremsal in Loth (*D. R. P. Nr. 23 599) weist principielle Neuerungen nicht auf[1]).

Um die von der ablaufenden Walkflüssigkeit mitgeführten, bei dem Walken sich von den Geweben abtrennenden Wollfäserchen aufzuhalten, führt Oscar Schmerler in Eger (*D. R. P. Nr. 27 369) das Abfallwasser von Walkereien in einem Troge mehrere Mal auf und nieder, wobei sich die specifisch leichteren Wollfasern auf der Flüssigkeitsoberfläche ansammeln und dann leicht entfernt werden können[2]).

F. Chevalier in Paris (D. R. P. Nr. 27 486) empfiehlt zum Waschen und Reinigen von Wolle, Seide, Flachs, Ramie und anderen Gespinnststoffen, sowie zum Entschälen der Seide bei gewöhnlicher Temperatur die Verwendung eines Bades folgender Zusammensetzung: Man nimmt auf 100 Hektol. gewöhnlichen Wassers 70 Kilogrm. Salzsäure; zu dieser Mischung setzt man 3 Kilogrm. eines Oel haltigen Kalksteines, zu den Kimmeridschichten der Juraformation gehörig, welcher reich an Kohlenwasserstoffen ist und ausserdem kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia u. dgl. enthält, ferner 5 Kilogrm. wohl aussortirte Thon oder Kalk haltige Erde, 3 Kilogrm. kohlensauren Kalk, ebenfalls so rein wie möglich, und 3 Kilogrm. Phosphat, gleichfalls gut sortirt. Um diese Substanzen zu ersetzen und zu vervollständigen, benutzt man

---

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *497.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *153.

Knochen, welche in einem offenen Gefässe calcinirt wurden. Diese Flüssigkeit wird, nachdem sie abgesetzt und abgezogen ist, folgendermaassen verwendet: Auf 20 Hektol. Flüssigkeit nimmt man 200 Kilogrm. Wolle bezieh. andere Faserstoffe, welche bereits vorher durch ein Wasserbad von den Alkali haltigen Substanzen gereinigt sind, und lässt die Wolle etwa $^1/_2$ Stunde darin bezieh. länger, wenn es sich darum handelt, die Kletten anzugreifen. Hierauf nimmt man die Wolle aus dem Bade und setzt das Waschen in den gewöhnlichen Seifen und Sodabädern fort. Hierdurch werden alle der Wolle schädlichen Substanzen angegriffen, während die nützlichen, z. B. namentlich die öligen Substanzen, unangegriffen bleiben, wobei diese Bäder unbegrenzt oft benutzt werden können und nur die Menge zu ersetzen ist, um die das Bad durch den Absatz der unreinen Stoffe, welche entfernt werden müssen, kleiner wird. (Dieses langen Patentanspruches kurzer Sinn ist die Verwendung einer Salzsäure, Phosphorsäure und etwas Bitumen (Erdöl) haltigen Chlorcalciumlösung, deren angebliche Wirkung doch wohl zu bezweifeln ist.)

Die von der Firma Jacoby u. Wolff in Berlin geübte Beschwerung der Zephyrwolle mit Stärkezucker (vgl. J. 1883. 1036) hat zu neuen Verhandlungen geführt. Dabei liess sich Reuleaux dahin aus: Die sogen. „Berlin Wool“ hat auf dem ganzen Weltmarkte einen festbegründeten Ruf; dieses Fabrikat steht deshalb in so grosser Achtung, weil man annimmt, dass es nirgends in der Welt so gut und so reell hergestellt werden kann. „Berliner Wolle“ ist deshalb ein in aller Welt, selbst in Australien hochgepriesenes Produkt der Berliner Industrie, welches sich besonders durch seine Leichtigkeit und dadurch, dass es beim Greifen duftig und luftig bleibt, auszeichnet. Die Verhandlung habe ihn geradezu mit Schrecken erfüllt, denn er habe dadurch erst mit Bedauern erfahren, dass nun auch Berliner Wolle beschwert werde. Der Glaube an die Reinheit der Berliner Wolle sei dadurch aufs erheblichste erschüttert und sei der Industrie bereits grosser Schaden zugefügt worden. Die Beschwerung der Faserstoffe sei ja leider namentlich in England und Frankreich eine usuelle, man pflegt es dort schon als eine grosse „Kunst“ zu preisen, wenn man eine Methode gefunden hat, diese Beschwerungen von Seide und Baumwolle sogar bis zu 60 und 80 Proc. zu bewirken [1]).

1) Industriebl. 1884 S. 134. — Grothe bemerkt dazu: Ein gleiches Gewicht beschwerter Wolle liefert natürlich einen viel kürzeren Faden als unbeschwerte, der Käufer erleidet also bei der Verarbeitung einen bedeutenden Schaden, der sich nach Angabe des Sachverständigen Ziesche bei 5000 Kilogrm. beschwerter Wolle auf 17 000 Mark beläuft. Das Publikum, welches das Garn in kleinen Mengen kauft, kann dasselbe nicht nachwiegen oder messen, es kauft eben auf Treu und Glauben hin. Den Verstoss gegen Treu und Glauben im Handel nennt man im gewöhnlichen Leben Betrug. Von den Sachverständigen hatte auch nur Dr. Reimann den traurigen Muth, dasselbe offen in Schutz zu nehmen. Wir können zunächst noch nicht glauben, was ihm von anderer Seite vorgeworfen wird, dass er nämlich gegen Bezahlung Unterricht im Be—schweren ertheile, denn damit würde seine „Färber-Akademie“ leicht zu einem Namen gelangen, der auch mit „Fä“ anfängt, aber sich nicht der Gunst weder

Die Wolltrockenmaschine von H. Grothe in Berlin (*D. R. P. Nr. 24 934) soll auch zur Carbonisation von Wolle, Lumpen o. dgl. dienen und ist dafür entsprechend mit besonderen Einrichtungen versehen. Der hauptsächlichste Theil der Maschine ist die in einem dicht schliessenden Gehäuse sich selbst durch das Gewicht der Beschickung drehende Trommel mit schaufelartig angeordneten Körben mit durchlässigen Wänden zur Aufnahme des zu behandelnden Materials [1]).

Der Carbonisirofen von E. Rosskam in Scherfede, Westfalen (*D. R. P. Nr. 25 620) unterscheidet sich von den gebräuchlichen dadurch, dass derselbe mehrere über einander liegende Siebe enthält, welche mittels eines besonderen, auf Schienen laufenden Wagens herausgenommen und wieder eingesetzt werden, und dass die Erwärmung der Siebe in gleichmässiger Weise durch eine besondere Dampfrohrleitung bewirkt wird. Bei dieser Art der Erwärmung können die zu carbonisirenden Gegenstände nie verbrannt werden, weil in der Dampfrohrheizung die Temperatur von 75° nicht überschritten wird. In dem aus dicht zusammengefügten Sandsteinplatten gebauten Ofen befinden sich zwei Feuerungen, welche von den Platten bedeckt sind; auf letzteren stehen die Töpfe mit Salzsäure, deren Inhalt zur Carbonisirung verdampft wird [2]).

Da das in Wollkämmereien von der Krempel oder der Grobspulenbank erhaltene Band wegen seiner Unregelmässigkeiten ein gleichmässiges Tränken im Säurebade behufs Zerstörung der der Wolle beigemengten pflanzlichen Unreinigkeiten erschwert, so suchen G. Fernau u. Comp. in Bruges, Frankreich (*D. R. P. Nr. 27 794 u. 28 614) durch Vereinigung mehrerer Bänder zu einem Vliesse diesen Uebelstand zu verringern, wie dies auch bei dem Verfahren von Snoeck (vgl. J. 1883. 1035) der Fall ist. Die einzelnen Bänder werden jedoch nicht einfach neben einander liegend als Vliess behandelt, wie dort, sondern erhalten zuvor eine bessere Verbindung unter einander, welche auch nur die Verminderung des genannten Uebelstandes bedingt. Zu diesem Zwecke werden die von einem Spulenrahmen kommenden, durch ein Walzenpaar zugeführten Bänder von Nadelkämmen, welche durch Schraubenspindeln bewegt werden, bearbeitet und dann als Vliess von gleichmässiger Stärke durch ein Walzenpaar dem Säurebade zugeleitet.

---

des Reichsgesundheitsamtes noch der reellen Fabrikanten erfreuen dürfte. Interessant ist noch das Urtheil von Frl. A. Assmus über die Verarbeitung der beschwerten Wolle, welches sich in folgende Punkte zusammenfassen lässt. 1. Die durch den beigemengten Klebstoff erzeugte „Sturrheit“ der Wolle erschwert von vorn herein das Verarbeiten derselben. 2. Beim Durchholen des Fadens steigt ein feiner Staub auf, den man einathmen muss und auch bald schmeckt. 3. Der Klebstoff setzt sich an die Nadeln und Finger, was besonders bei feuchten Händen sehr hinderlich ist. 4. Zu feineren Arbeiten (petit point) ist die „versüsste“ Wolle ganz untauglich, da sie sich nicht spalten lässt.

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *449.

2) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 282.

In diesem Bade wird das Vliess durch eine Reihe Walzenpaare geführt, d. h. nach erfolgtem Ansaugen immer wieder zusammengedrückt, auf welche Weise das vollkommene Durchdringen des Vliesses mit der Säureflüssigkeit gesichert ist; nach dem Austritte aus dem Säurebade findet durch ein starkes Walzenpaar eine vollkommene Auspressung statt.

Zum Einfetten der Wolle empfiehlt C. Roth[1]) gutes Mineralöl.

Auf die Fortschritte der Spinnerei muss verwiesen werden[2]).

Nach Versuchen von A. Lidow[3]) löst sich Rohseide in geschmolzener Oxalsäure. Da Wolle gar nicht, Cellulose nur langsam von Oxalsäure angegriffen wird, so kann dieses Verhalten zur Untersuchung gemischter Gewebe verwendet werden.

Hanausek[4]) beschreibt die mikroskopische Untersuchung der Pelze.

Nach den Hauptergebnissen neuerer Viehzählungen verschiedener europäischer Staaten und der Vereinigten Staaten von Nordamerika wurden Schafe gezählt in:

	Jahr	Stück	Auf 1 Quadratkilom.	Auf 100 Einwohner
Deutschland	1883	19 185 362	35,5	41,9
Oesterreich	1880	3 841 340	12,8	17,3
Ungarn	1880	9 252 123	33,1	67,4
Italien	1881	8 596 108	29,0	30,2
Frankreich	1880	22 516 084	42,6	59,8
Grossbritannien und Irland	1880	30 239 620	96,0	86,4
Nordamerika	1880	35 192 074	3,8	70,2

Im Jahre 1863 betrug die Zahl der Schafe in Deutschland noch 28 000 000.

Pflanzenfasern.

F. v. Höhnel[5]) beschreibt die Unterscheidung der pflanzlichen Textilfasern. Unter „Jod“ versteht er eine Lösung von 1 Grm. Kaliumjodid in 100 Grm. destillirtem Wasser, in welches man überschüssige Mengen von Jod gibt. Die angewendete Schwefelsäure besteht aus 2 Raumtheilen reinstem concentrirtem Glycerin, 1 Th. Wasser und 3 Th. cencentrirter Schwefelsäure. Mit der Zeit ändern diese Lösungen ihre Concentration und Zusammensetzung. Die Jodlösung wird erneuert, die Schwefelsäurelösung durch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure wieder brauchbar gemacht. Diese Reagentien werden in der Art angewendet, dass man die Faser oder deren Querschnitte mit der Jodlösung benetzt, letztere kurze Zeit darauf einwirken lässt und dann den Ueberschuss mit einem Stückchen Filtrirpapier weg-

1) Deutsches Wollengew. 1884 S. 1950.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *305.
3) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellschaft 1884 S. 280.
4) Mittheil. a. d. Laboratorium d. Wiener Handelsakademie 1884.
5) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 273.

nimmt und nun einen Tropfen Schwefelsäure zum Objekte gibt. Dasselbe färbt sich, wenn es stark verholzt ist, rein gelb, wenn es aus reiner Cellulose besteht, blau. Verholzte Objekte färben sich mit Phloroglucin und Salzsäure roth, mit Indol und Salzsäure roth, mit Anilinsalzen gelb, während aus reiner Cellulose bestehende Fasern farblos bleiben. Die Cuticula färbt sich in Jod und Schwefelsäure gelb bis braun und mit den Holzstoffreagentien nicht. Mit der angegebenen Jod- und Schwefelsäurelösung muss sich eine reine Flachsfaser sofort oder ohne bemerkbare Quellung rein blau färben; tritt Quellung ein, so ist die Schwefelsäurelösung zu concentrirt und umgekehrt zu schwach, wenn die rein blaue Färbung nicht sofort erscheint. Will man die Bestandtheile eines Faserbündels (Bastfasern, Gefässe, Stegmata) feststellen, so ist die Maceration desselben nothwendig; diese geschieht durch kalte Chromsäurelösung auf dem Objektträger, oder durch kurzes Kochen mit verdünnter Salpetersäure in dem Proberöhrchen, oder am vorsichtigsten durch ein halbstündiges Kochen in 10procentiger Sodalösung. In allen drei Fällen wird die behandelte Faser ausgewaschen und durch Drücken mit dem Deckglase oder zwischen den Fingern zertheilt. Der Holzstoff sowie Oxalatkrystalle werden bei der Behandlung mit Säuren gelöst. Unter Phloroglucin, Indol, Anilinsalzen sind gesättigte wässerige Lösungen verstanden und unter Salzsäure gewöhnliche concentrirte Lösung. Kupferoxydammoniak bereitet man sich durch Auflösen von frisch gefälltem reinem Kupferoxydhydrat, welches durch Pressen zwischen Filtrirpapier vom Wasser möglichst befreit wird, in concentrirtem Ammoniak; dabei muss die Lösung möglichst gesättigt sein. Ein μ bedeutet 0,001 Millim. Gefässe, Stegmata, Faserenden, Cuticula u. dgl. sind nicht immer ohne weiters zu sehen, sondern müssen g e s u c h t werden; ebenso sind die inneren Längsleisten der vegetabilischen Seiden oft schwer zu sehen. Fast immer ist zu einer völlig sicheren Bestimmung der Q u e r s c h n i t t nöthig. Dieser enthält oft die bemerkenswerthesten Kennzeichen der Fasern. Um Querschnitte zu erhalten, bereitet man sich eine möglichst dicke Gummilösung und gibt in dieselbe etwas Glycerin. Nun richtet man sich ein kurzes Bündel der Faser her und tränkt es mit der Gummilösung und lässt dann trocknen; hierauf spannt man es zwischen zwei halbe Korke ein und kann mit einem scharfen Rasirmesser feine Querschnitte selbst von den dünnsten Fasern erhalten:

Bestimmungstabelle der pflanzlichen Textilfasern.

1) In den meist dicken Fasernbündeln finden sich auch Gefässe (monocotyle Fasern) . . . . 2.
   Gefässe fehlen; die Fasern sind Bündel von Bastfasern, daher Querschnitte meist zu zwei bis vielen zusammenhängend (meist echte dicotyledone Bastfasern) . . . . 13.
   Gefässe fehlen. Querschnitte stets vereinzelt; rund, nierenförmig bis flach zusammengepresst; Fasern mit einer äussersten, sehr dünnen, in concentrirter Schwefelsäure unlöslichen und auch nicht quellenden Membranschicht (Cuticula) versehen (Pflanzenhaare) . . . . 7.
2) Lumen sehr schmal, linienförmig, viel dünner als die Wandung . . 3.

Lumen wenigstens an den dickeren Fasern fast so breit, oder breiter als die Wandung, ganz verholzt . . . . 4.

3) Querschnitte polygonal, geradlinig begrenzt, mit scharfen Ecken, ganz verholzt, 10 bis 20 μ dick . . . . Yucca.
Querschnitte abgerundet bis polygonal, häufig abgeplattet oder eiförmig, nicht verholzt, 4 bis 8 μ dick Ananasfaser von Ananassa sativa.

4) Auf den Faserbündeln sitzen hier und da, oft sehr spärlich, ganz kurze bis lange Reihen von dicken, stark verkieselten Plättchen (Stegmata); diese sind länglich viereckig, solid, haben gezackte Ränder und eine runde, helle, durchsichtige Grube in der Mitte; sie sind nach Maceration der Faserbündel in Chromsäure leicht zu sehen und gegen 30 μ lang. In der Asche der mit Salpetersäure vorher etwas ausgezogenen Faser erscheinen sie in Form von in Salzsäure unlöslichen perlschnurartigen, oft langen Strängen; diese haben längliche Glieder. (Die Fasern sind dickwandig ohne spaltenförmige Poren, 3 bis 12 Millim. lang, die Faserbündel gelblich, glänzend) . . . . Abaca bezieh. Manila von Musa textilis.
Stegmata vorhanden, oft spärlich, oft massenhaft; sie sind linsenförmig, klein (etwa 15 μ breit), sitzen den Randfasern der Bündel in durch Zacken getrennte Buchten auf und schmelzen beim Veraschen der Faser zu blasigen Kugeln zusammen. Kocht man aber vorher die Faser mit etwas Salpetersäure, so erscheinen sie in der Asche wie Hefezellen zusammenhängend in runden Kieselskeletten (Faser oft dünnwandig, mit reichlichen Poren, höchstens 1 bis 2 Millim. lang; die Rohfaser braun, matt) . . . . Coir.
Stegmata fehlen, also Faserbündel nicht von verkieselten Elementen begleitet . . . . 5.

5) Querschnitte meist rund, nicht eng an einander schliessend, Lumen meist schmäler als die Wandung (aber nie einfach linienförmig), im Querschnitte rund oder oval Neuseeländischer Flachs (Phormium tenax).
Querschnitte wenigstens einseitig scharfeckig polygonal; Lumen im Querschnitte mehr oder weniger scharfeckig polygonal, meist so breit oder breiter als die Wandung . . . . 6.

6) Faserbündel aussen hier und da mit bis über 0,5 Millim. langen, glänzenden, im Querschnitte quadratischen, an den Enden meisselartig zugeschärften (dick nadelförmigen) Krystallen von oxalsaurem Kalke belegt; diese stehen, wenn zahlreich vorhanden, in Längsreihen und sind oft schon mit freiem Auge sichtbar, immer leicht im Mikroskope (besonders in der Asche) nachzuweisen. Faserbündel meist dick, die äusseren Fasern derselben (in Folge der Bearbeitung) häufig mit Querspalten oder Rissen versehen. Wanddicke oft sehr ungleich; Lumen in der Mitte der Faser oft auffallend breiter: Pite, Sisal, Tampico, Matamoros u. a. von Agave americana.
Ohne Krystalle, meist dünn (im Querschnitte meist unter 100 Fasern in einem Bündel), Wanddicke und Lumen mehr gleichmässig . . Sanseveriafaser, Aloëfaser.

7) Faser meist seilförmig gedreht; aussen längsstreifig, meist mit feinen Körnchen und Strichelchen versehen, also rauh; dünn bis sehr dickwandig. Querschnitte zusammengepresst, rundlich bis nierenförmig, also die Faser mehr oder weniger, oft stark flachgedrückt. Lumen im Querschnitte mehr oder weniger gebogen linienförmig, häufig mit gelblichem Inhalte. Aus reiner Cellulose bestehend, mit Ausnahme der sehr dünnen Cuticula; in Kupferoxydammoniak stark quellend und schliesslich gelöst: Baumwolle.
Faser nicht gedreht, aussen glatt und ohne Längsstreifen; Faser nicht flach. Querschnitt rund, Wandung meist sehr dünn, oft aber auch dick, verholzt, in Kupferoxydammoniak nicht quellend . . Pflanzendunen (Bombaceen-Wolle) und Pflanzenseide 8.

8) Fasern innen 2 bis 5 oft sehr auffallende, zuweilen kaum bemerkliche, im Querschnitte halbkreisförmige bis ganz flache, der Länge nach verlaufende, dabei breite Verdickungsleisten besitzend, weshalb die Wandung ungleichmässig dick erscheint; wenn die Verdickungsleisten in Mehrzahl vorhanden, so sind sie stellenweise netzförmig anastomosirt. Maximaldicke meist über 35 μ . . . . Pflanzenseiden 9.

Fasern ohne Längsleisten und Maximaldicke 30 bis 35 μ . . Pflanzendunen 12.

9) Grösster auffindbarer Durchmesser 50 bis 60 μ und Faser 3,5 bis 4,5 Centim. lang: 10.

Grösster auffindbarer Durchmesser 35 bis 35 μ und Faser 1,5 bis 4 Centim. lang: 11.

10) Fasern am unteren Ende verschmälert, unmittelbar darüber bauchig angeschwollen, hier bis 80 μ dick; unterhalb der Anschwellung reichlich mit Porenkanälen versehen; federartig, aber allseitig auf einer geraden Spindel stehend . . . . Strophantus. Seide von Senegal.

Nicht so, dagegen Faser pappusartig von einem Punkte entspringend, auffallend und stark bogig gekrümmt, sehr fest: Beaumontia grandiflora, Indien.

Wie Beaumontia, aber Faser steif, gerade, schwach, spröde: Calotropis procera, Senegal.

11) Verdickungsleisten sehr auffallend, im Querschnitte häufig halbkreisförmig vorspringend, deutlich netzartig verbunden: Calotropis gigantea, Indien.

Verdickungsleisten undeutlich, im Querschnitte wenig vorspringend: Vegetabilische Seiden von Asclepias currassavica, Cornutii (= syriaca), Hoya viridiflora und Marsdenia sp.

12) Rohfaser gelblich, am unteren Ende verbreitert (bis 50 μ breit), daselbst quer netzförmig verdickt (oder quer gestreift); Wandung 1 bis 2 μ dick: Bombaxwolle von Eriodendron aufractuosum, orientale, malabaricum.

Rohfaser braun, am unteren Ende verschmälert, daselbst nicht netzförmig verdickt, dafür aber dickwandig, Wandung 1 bis 7 μ dick: Bombaxwolle von Ochroma Lagopus.

Rohfasser gelblich, am unteren Ende verschmälert, daselbst nicht netzförmig verdickt; Faser fast ganz dünnwandig, unmittelbar am unteren Ende aber dickwandig . . . . Cochlospermum Gossypium.

13) Dicke Faserbündel, denen aussen hier und da Reihen von dicken, verkieselten, viereckigen, mit einer runden Vertiefung versehene, gezackte Plättchen aufsitzen. Das Nähere siehe unter Nr. 4: Abaca, Manilahanf.

Verkieselte Plättchenreihen fehlen. Im Längsverlaufe zeigt das Lumen häufig auffallende Verengerungen, weil die Wandung sehr ungleichmässig dick ist; hier und da wird daher das Lumen fast oder ganz unterbrochen. Verschiebungen, Querspalten durch die Faser, Querstreifen und Linien, welche etwa zonen- oder knotenartig auftreten, fehlen gänzlich oder sind sehr spärlich und undeutlich. Ganz verholzt, daher mit Jod oder Schwefelsäure gelb gefärbt . . . . 14.

Verkieselte Plättchenreihen fehlen; ebenso auffallende Verengerungen. Wandung der Länge nach gleichmässig dick, Verschiebungen, Querspalten durch die Faser; Querstreifen und Linien häufig; hierdurch erscheinen die Fasern oft wie gegliedert, oder mit angeschwollenen Knoten versehen. Unverholzt oder nur die äusserste Membranschicht (Mittellamelle) verholzt, daher der Länge nach mit Jod und Schwefelsäure blau, violett oder grünlich, oder höchstens stellenweise gelb gefärbt . . 17.

14) Aeussere differentirte Membranschicht, Mittellamelle schmal, mit Jod und Schwefelsäure dieselbe Färbung zeigend wie die inneren Verdickungs-



schichten, also wie der ganze Querschnitt; Lumen fast nie ganz unterbrochen . . . . 15.
Mittellamelle breit im Querschnitte, mit Jod und Schwefelsäure auffallend dunkler gefärbt; Lumen oft ganz unterbrochen . . . . 16.

15) Lumen im Allgemeinen gross, durchschnittlich so breit oder nur wenig schmäler als die Wandung, im Querschnitt rundlich oder oval, selten punktförmig . . . . Jute, Corchorus capsularis.
Lumen im Allgemeinen klein, durchschnittlich viel schmäler als die dicke Wandung, im Querschnitte häufig punktförmig: Abelmoschus-Faser.

16) Lumen fast immer auffallend schmäler als die Wandung, Enden meist sehr dickwandig, schmal . . . . Urena sinuata.
Lumen manchmal so breit oder breiter als die Wandung, (meist aber schmäler), Enden breit und stumpf: Gambohanf von Hibiscus cannabinus.

17) Lumen auch im mittleren Theile der Fasern meist nur linienförmig, viel schmäler als die Wandung. Enden der Fasern nie stumpf, immer scharf zugespitzt. Querschnitte vereinzelt oder in kleinen Gruppen isodiametrisch, scharfeckig und geradlinig polygonal, ohne differentirte Mittellamelle, sich mit Jod und Schwefelsäure ganz blau oder violett färbend. Das Lumen im Querschnitte meist ganz klein, punktförmig, mit Inhalt, welcher sich mit Jod gelb färbt. (Fasern vom untersten Theile des Stengels, wie sie besonders im Werge vorkommen können, sind viel breiter und zeigen ein grosses unregelmässiges Lumen mit Inhalt sowie abgerundete Ecken der Querschnitte) . . . . . . Leinenfaser.
Lumen immer wenigstens im mittleren Theile der Faser viel breiter als die Wandung. Im Querschnitte meist mehr oder weniger zusammengedrückt, schmal bis breit, spaltenförmig oder oval. Faserenden stumpf, nie scharf zugespitzt, Querschnitte fast nie scharfeckig polygonal und isodiametrisch, sondern mehr oder weniger oval oder elliptisch und mit abgerundeten Umrissen . . . . 18.

18) Faserbreite bis 80 μ, Mittel 50 μ. Faserlänge bis über 200 Millim. Querschnitte vereinzelt, oder nur in kleinen Gruppen mit losem Zusammenhange. Färbt sich ganz blau oder violett mit Jod und Schwefelsäure, also keine gelbe äusserste Membranschicht. Enden nie mit Abzweigungen: Chinagras (Ramieh), Urtica tenacissima.
Faserbreite bis 50 μ, im Mittel 20 bis 30 μ. Maximale Faserlänge 15 bis 60 Millim. Querschnitte immer in festen Gruppen, welche oft aus vielen Fasern bestehen, mit schmaler oder breiter, mit Jod und Schwefelsäure sich gelb färbender äusserer Membranschicht, daher sich die Fasern nie rein blau, sondern schmutzig blau bis grünlich, stellenweise gelb färben. Enden manchmal mit einer seitlichen Abzweigung . . . . . . 19.

19) Verholzte äussere Membranschicht sehr dünn, vielmals dünner als die inneren unverholzten Schichten; Lumen im Querschnitte schmal, seltener breit, spaltenförmig oder linienförmig, oft verzweigt, ohne Inhalt . . Hanf.
Verholzte äussere Membranschicht oft so breit oder breiter als die inneren Schichten; diese lösen sich, wenn sie dünn sind, von den äusseren häufig stellenweise ab; Lumen im Querschnitte fast nie schmal, spaltenförmig, sondern breit, oval oder länglich; manchmal mit gelbem Inhalte: Sunn (Crotalaria juncea).

Höhnel[1]) untersuchte ferner das Verhalten der Faserstoffe im Wasser, und stellt dafür folgende Regeln auf. Eine natürliche, nicht gedrehte Faser von Flachs, Hanf, Aloëhanf, Chinagras, Baumwolle, Manilahanf verlängert sich nass gemacht oder angehaucht

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 165.

um etwa 0,05 bis 0,10 Proc. und verkürzt sich um ebenso viel an der Luft trocknend. Die neuseeländische Flachsfaser des Handels verhält sich umgekehrt. Die Mehrzahl der vegetabilischen Fasern zeigte die merkwürdige Eigenthümlichkeit, dass sie ihre grösste Länge beim starken Anhauchen erhielten, worauf sie, in Wasser gebracht, sich um 0,010 bis 0,030 Proc. verkürzten. Wenn man daher eine nasse Faser trocknet, so wird sie erst etwas länger, um dann rascher kürzer zu werden. — Wenn man eine nasse Pflanzenfaser stark spannt und im gedehnten Zustande trocknen lässt, so zeigt sie nachträglich entweder: a) fortdauernd beim Nassmachen und beim Trocknen eine Verkürzung, jedesmal um etwa 0,05 bis 0,10 Proc. (rohes Chinagras), oder aber: b) es tritt bei den ersten Versuchen, ob nass gemacht oder getrocknet, Verkürzung ein, während späterhin sich die Faser genau so wie neuseeländischer Flachs verhält, sich also nass verkürzt und trocken verlängert (Aloëhanf), oder endlich: c) die Faser verkürzt sich anfänglich dauernd, um sich dann in Wasser zu verlängern und beim Trocknen kürzer zu werden (Manilahanf). Jede stark gezwirnte Pflanzenfaser zeigt die Eigenthümlichkeit, sich beim Trocknen zu verlängern und nass gemacht zu verkürzen. Hierbei überwiegt anfänglich die Verkürzung stark. — Eine natürliche Thierfaser verlängert sich stets beim Nassmachen und verkürzt sich beim Trocknen, beides um etwa 0,5 bis 1,0 Proc. Eine einfache, stark gedrehte Thierfaser zeigt anfänglich auch beim Nassmachen eine 1- bis 2procentige Verkürzung, um sich dann ebenso (meist schon vom 2. Nassmachen angefangen) wie eine nicht gedrehte zu verhalten; nur sind die Amplituden meist viel kleiner. Eine gespannt getrocknete Thierfaser verkürzt sich beim ersten Nassmachen (oft um einige Procent), um sich dann wie eine normale zu verhalten. — Ein ganz wesentlicher Unterschied besteht zwischen Pflanzen- und Thierfaser in der Dehnbarkeit. Trockene Pflanzenfasern lassen sich, ohne zu zerreissen, nur um 1 bis 2 Proc. ausdehnen, nasse um 2 bis 4 Proc., während die Thierfasern bekanntlich sich um 5 bis 36 Proc. und im nassen Zustande noch stärker dehnen lassen, ohne zu zerreissen. Hier sei auch eine andere Beobachtung angeführt, welche durch die bekannte Eigenschaft der Formbarkeit und Elasticität der Thierhaare bedingt ist. Wenn man ein Angora- oder Schafwollhaar so oft um die Achse dreht, dass es mit der Lupe wie ein Seil aussieht, und es einige Stunden gespannt in diesem gedrehten Zustande belässt, so bleibt es auch frei gemacht gedreht; es ist also plastisch. Sobald man es aber nass macht oder erwärmt, verschwinden die Drehungen sofort. Die Stärke der Verkürzung eines gedrehten Fadens oder Seiles hängt ab: von der Stärke der Quellung; von dem Verhältnisse des Umfanges zu der Höhe einer Spiralwindung (oder dem Winkel, welchen die abgerollte Spirale mit der Basis bildet); von der Grösse der Längenänderung der spiralig gelegten Fäden in Folge der Benetzung und der Dehnung beim Anschwellen des Cylinders; von der Härte des Seiles. Ein ganz locker gedrehtes Seil kann sich nie so stark verkürzen wie ein fest ge-

schlagenes, weil nur bei letzterem die Quellung der Einzelfaser voll zur Geltung kommt. Nur wenn die Einzelfasern ganz dicht an einander liegen, wird das ganze Seil um ebenso viel dicker werden wie die Faser. — Da beim Spinnen der Garne und beim Weben die Fasern gedreht und zugleich gedehnt werden, erklärt sich das „Eingehen“ derselben. Das Eingehen muss beim ersten Benetzen am stärksten sein, weil anfänglich auch die Dehnung, späterhin nur der Draht in Betracht kommen. Das stärkere Eingehen thierischer Gewebe, im Gegensatze zu den pflanzlichen, ist auf diese Weise auch verständlich. Das so starke Eingehen (Krimpen, Einwalken) der Schafwollstoffe in der Walke ist, wenn auch nur zum kleinsten Theile, ebenfalls mit eine Folge der Dehnung und Drehung der Faser beim Spinnen und Weben.

Der Anbau von Nesseln von Frau v. Polenz (vgl. J. 1883. 1041) soll auch neuerdings gute Resultate geben [1]).

Nach A. Delabove in Paris (Oesterr. P. Kl. 8 v. 2. Jan. 1882) unterwirft man die Gespinnste oder Gewebe von Flachs und Hanf zuerst einer Reihe von auf einander folgenden Beuchungen in alkalischen Flüssigkeiten, wodurch dieselben von den anhaftenden Pectinsubstanzen und den von der früheren Behandlung herrührenden fremden Stoffen befreit werden, und führt sie hierauf gleichzeitig durch eine Lösung von Chlorkalk und eine mit Thonerdehydrat gesättigte Lösung von schwefelsaurer Thonerde. Durch die gleichzeitige Gegenwart dieser beiden Substanzen soll eine Reaction entstehen, bei welcher ozonisirter Sauerstoff frei wird, welcher eine grössere entfärbendere Wirkung als Chlorkalk und ausserdem noch den Vortheil haben soll, auf die Fasern weit weniger zerstörend einzuwirken wie eine entsprechende Menge Chlorkalk. Um ein vollkommenes Weiss zu erhalten, muss man die Gespinnste und Gewebe, welche der ersten entfärbenden Behandlung unterworfen wurden, in einer Seifenlösung, welcher Ammoniak zugesetzt ist, nachbeuchen und eine zweite entfärbende Behandlung, welche der ersten gleich ist, folgen lassen.

R. Baur in Stuttgart (D. R. P. Nr. 29646) führt die künstliche Röste dadurch aus, dass die mechanisch von Staub, Erde u. dgl. gut gereinigten, frischen oder getrockneten Pflanzenstengel durch Quetschwalzen geführt werden, worauf man die kreuzweise geschichteten, mässig beschwerten Stengel in Wasser legt, bis das letztere nicht mehr gelb ist. Das Wasser wird dann abgelassen und frisches Wasser nachgegossen unter Zusatz von etwa 3 Kilogrm. concentrirter Salzsäure für 100 Kilogrm. Flachs. Wenn nach eintägigem Stehen die gewöhnlichen Rösteproben nicht ansprechen, so wird die Einwirkung noch länger fortgesetzt, oder bei starker Sättigung der Säure die Flüssigkeit abgelassen und der Process wiederholt. Nun lässt man vollständig abtropfen und wäscht mit Calciumcarbonat haltigem oder etwas alkalisirtem Wasser aus.

---

1) Hannov. Gewerbebl. 1884 S. 174.

Nach A. Renard[1]) kann das Chinagras (Ramie) einen Röstprocess, wie er für Hanf und Flachs üblich ist, nicht aushalten, ohne dass die stattfindende Pektingährung die Zerstörung des Textilstoffes nach sich ziehen würde. Man beginnt daher die Trennung des Rindenbastes von den holzigen Bestandtheilen mit mechanischen Mitteln[2]). Das Rotten oder Rösten besteht, nach vorhergehendem 24stündigem Einweichen in warmem Wasser, in Kochen mit Natronlauge von 2 bis 3° B.; letzteres geschieht am besten in geschlossenen Kesseln unter Druck, wobei die einzelnen Fasern sich nicht verwirren können; es ist dies für die nachfolgenden Spinnoperationen von Bedeutung. Nach 4 bis 5stündigem Kochen wird die stark braun gefärbte Lauge abgelassen und die Arbeit in gleicher Weise wiederholt. Dann wird gründlich gewaschen und ausgeschleudert. Die Fasern hängen nun nicht mehr an einander an und zeigen nur noch eine schwach gelbliche Färbung; trotz der kräftigen Einwirkung des Alkalis sollen sie nichts von ihrer Festigkeit eingebüsst haben. Die Kosten des Röstens betragen ungefähr 8 Pf. für 1 Kilogrm. Der Abgang beträgt zwischen 35 und 40 Proc. der entschälten Stengel. Gewöhnlich werden die gerösteten Fasern sofort verwendet. In gewissen Fällen ist Bleichen vor dem Spinnen angezeigt. Dies geschieht durch Chlorkalk und Säure wie bei der Baumwolle. Man hat vorgeschlagen, um der Faser mehr Glanz und Biegsamkeit zu ertheilen, sie nach dem Rösten oder Bleichen durch schwache Glycerin- oder Oelbäder zu nehmen. Ein Seifenbad, 5 Grm. auf 1 Liter, leistet denselben Dienst und ist in Bezug auf Erleichterung des Kämmens und Spinnens vortheilhafter. Die Länge der Bastzelle von Chinagras beträgt 6 bis 25 Centim., weit mehr also wie diejenige der anderen Bastfasern. In Bezug auf Dichte befindet sie sich zwischen Flachs und Baumwolle. Dank ihrer Länge erfordert sie beim Zwirnen $^1/_3$ weniger Drehung wie Flachs und die Hälfte weniger wie Baumwolle. In Zugfestigkeit ist sie allen anderen Pflanzenfasern voraus. Vor den letzteren endlich zeichnet sich das Chinagras durch seinen Glanz aus. Nach dem Rösten erscheint es in silberglänzenden Bändern, welche durch das Kämmen in lange seidenähnliche Haare umgewandelt werden. Leider verschwindet im weiteren Gange des Spinnens durch die Drehung ein Haupttheil dieses hervorragenden Glanzes. Dennoch können die erhaltenen Fäden noch zu sehr schönen Stoffen von seidenähnlichem Ansehen verwoben werden.

Das Chinagras besitzt an und für sich eben so wenig Verwandtschaft zu den Farbstoffen wie die Baumwolle; es gelten daher für diese Textilfaser die gewöhnlichen auf letztere angewendeten Färbeverfahren. Doch ist das Färben des Chinagrases in so fern mit ungleich grösseren Schwierigkeiten verknüpft, als es sich darum handelt, die ihm eigenthümlichen und ausgezeichneten Eigenschaften des Glanzes, der Geschmeidigkeit und Festigkeit bei der Behandlung zu erhalten. Die

1) Nach A. Renard: Traité des matières colorantes, du blanchiment et de la teinture du coton, S. 405. (Paris 1883.)
2) Dingl. polyt. Journ. 244 S. 121; 251 S. 135.

Natur der Beizen und Farben scheinen hierbei eine eingreifende Rolle zu spielen. Viele Mineralfarben, wie Chromgelb und Orange, Eisenchamois u. dergl., entziehen der Faser ihren Glanz ganz und gar. Schwefelcadmiumgelb gibt nach E. Blondel und H. Schmid ein hiervon ganz abweichendes Resultat. Man fixirt CdS durch Tränken in CdN_2O_6 und $Na_2S_2O_3$, Trocknen und Dämpfen; das Gelb, ausgezeichnet durch seine Durchsichtigkeit und Lebhaftigkeit, thut der natürlichen Elasticität und dem Glanze der Faser nicht den geringsten Abbruch. Alizarinroth und Violett, mit Hilfe von Sulforicinat aufgefärbt, nehmen der Faser allen Glanz weg; nach Blondel wäre die Fettsäure Schuld hieran. Wendet man hingegen anstatt Alizarin einen Anilinfarbstoff unter Benutzung desselben Mordant an, so behält nach Renard die Faser ihren Glanz; die schlechten mit Alizarin erhaltenen Resultate rühren daher eher vom Farbstoffe selbst oder von den zahlreichen beim Färben nöthig werdenden Behandlungen her, als von der geringen Menge fetter Stoffe. Die mit Catechu erzeugten Töne sind gleichfalls glanzlos. Ebenso rauben Indigoblau, Blauholzschwarz und Grau der Chinagrasfaser fast allen Glanz. — Anilinschwarz, auf kaltem Wege fixirt, gibt die besten Resultate. Von allen Farbstoffen verhalten sich noch am günstigsten die vom Rosanilin sich ableitenden und die Azofarbstoffe, indem sie dem Textilstoffe den Hauptglanz bewahren. Die Art der Befestigung ist diejenige, welche für die Baumwolle üblich ist. Einige jener Farbstoffe, z. B. Anilinviolett, scheinen selbst den Glanz der Faser zu erhöhen, was einen besonderen, von der Befestigungsmethode unabhängigen Einfluss des Farbstoffes anzuzeigen scheint. Durch einige Farbstoffe der Phtaleingruppe, wie Eosin, Phloxin u. s. w., verliert das Chinagras bei Anwendung von Bleioxyd als Beize seinen Glanz fast vollständig. Im Grossen und Ganzen ist zu bemerken, dass die Chinagrasfasern beim Färben um so besser ihren Glanz bewahren, je kleiner die Menge des fixirten Farbstoffes und je heller die Färbung ist. — Färbt man das Chinagras, anstatt nach dem Spinnen, gleich nach dem Rösten, indem man erst nach dem Färben kämmt, so bleibt ihm sein Glanz vollständig erhalten. Die so erhaltenen Fasern sind in letzterer Beziehung der Seide vergleichbar. Unter dem Einflusse der Drehung, welche die Fasern behufs ihrer Vereinigung zu webbaren Fäden erhalten, vermindert sich der Glanz einigermaassen; letzterer ist jedoch noch merklich stärker als beim Färben des zuvor gesponnenen Chinagrases. Zugleich verhindert man hierbei die Steifigkeit, welche diese Fasern annehmen, wenn man sie nach dem Benetzen mit Wasser trocknet. Das Kämmen ertheilt durch die Trennung der einzelnen Fasern dem Textilfabrikate den höchst möglichen Grad der Biegsamkeit. A. Berthet hat bestätigt, dass es vortheilhaft ist, gleich nach dem Rösten zum Färben zu schreiten. Die Faser ist schöner und glänzender und behält einen wolligen Griff. Die einzige Schwierigkeit, welche mit dieser Aenderung des Verfahrens verknüpft ist, besteht in der vollständigen, gleichmässigen Durchdringung der ganzen Dicke der Faser durch die Farblösung, da

die einzelnen Faserbündel oft ziemlich stark zusammenhängen. Es möchte dies erleichtert werden, wenn man diese Fasern vor dem Färben einer mechanischen Operation unterwürfe, dazu bestimmt, die einzelnen Bündel oder Faserstränge zu öffnen, so dass die Farbbäder leichter ins Innere dringen. — Blondel hat vorgeschlagen, um den durch die Arbeiten beim Färben mehr oder weniger veränderten Fasern Durchsichtigkeit und Glanz zurückzugeben, dieselben einem kräftigen Schlagen oder Stampfen (beetlage) zu unterwerfen; doch erfährt die Faser hierbei, obgleich sie ihren Glanz zum grössten Theile wieder annimmt, eine unangenehme Veränderung der Form und Verplattung. Besser wäre vielleicht an Stelle des Schlagens das Lüstriren, wie es für Seidenstränge üblich ist, anzuwenden. Aber trotz der günstigen Einwirkung dieser mechanischen Mittel bleibt der Erfolg doch noch von der Natur der auf der Faser abgelagerten Farbstoffe abhängig. So machen die stets Fettsäure zurückhaltenden Alizarinroth, sowie die geseiften Farben im Allgemeinen einen platten, unangenehmen Eindruck. Das Chromgelb verpappt die Faser, welche trotz der nachfolgenden mechanischen Behandlung steif und wenig glänzend bleibt. Die Indigo- und Berlinerblaufarben erhalten in Folge der besonderen Natur der betreffenden Lacke durch das Stampfen ein sehr schönes Aussehen. Die chromirten Catechu- und Blauholzfarben verhalten sich weniger unangenehm, als man aus dem Umstande, dass sie die Textilfasern überhaupt hart machen, zum Voraus zu schliessen geneigt wäre. Die Blauholz- und Sumachgrau sind sehr glänzend. Methylenblau und Anilinviolett zeichnen sich aus durch die Seide ähnliche Beschaffenheit der damit gefärbten Fasern. — Zur Ermittelung des Grundes der Veränderungen, welche die Chinagrasfasern beim Färben erleiden, untersuchte Blondel dieselben nach vorhergegangener Benetzung mikroskopisch. Das gebleichte Chinagras gewährt einen glänzenden, Seide ähnlichen Anblick. Das Kämmen macht die Fasern biegsam, indem sie dieselben durch Spalten verfeinert und die daraus gewobenen Stoffe sind elastisch und glänzend. Tränkt man die Gewebe mit Wasser bis zur vollständigen Durchdringung und trocknet in der Hänge zwischen 25 und 30°, so werden sie hart und verlieren einen Theil ihres Glanzes. Prüft man unter dem Mikroskope die nicht benetzten und benetzten und in angegebener Weise getrockneten Fasern, so bemerkt man, dass die ersteren durchsichtig sind und nur einzelne Längsstreifungen zeigen. Legt man die ersteren kreuzweise über die letzteren, so unterscheidet man beim Durchsehen die feinsten Einzelheiten der unten liegenden Faser. In der benetzten Faser beobachtet man eine gegen die Mitte zunehmende körnige Ansammlung, welche die Ursache der verminderten Durchsichtigkeit ist. Es scheinen dies wässerige, ziemlich bewegliche runde Körnchen zu sein, welche sich durch Druck in der Richtung der Längsachse verschieben. Unter stärkerem Drucke verschwinden die Kügelchen und die Faser nimmt ihre frühere Durchsichtigkeit an. Nach dem Färben beobachtet man je nach den beim Trocknen herrschenden Bedingungen dieselben körnigen Bil-

dungen, welche sich dem Drucke gegenüber in der gleichen Weise verhalten. Was die mit Mineralfarben, z. B. Chromgelb, gefärbten Fasern anbelangt, so findet sich deren Oberfläche mit einer pulverigen Ablagerung bedeckt, welche Undurchsichtigkeit und Glanzlosigkeit bedingt. Daraus geht hervor, dass, um der Chinagrasfaser den ursprünglichen Glanz zu bewahren, das Färben in der Weise vorgenommen werden soll, dass der Farbstoff in den Poren der Faser vollständig verbunden sich ablagert und nicht bloss an der Oberfläche in Form unlöslicher Lacke; dass ferner diese Fasern so vollständig als möglich getrocknet und alsdann einem kräftigen Schlagen unterworfen werden müssen, um die innere Körnerbildung, Ursache der Undurchsichtigkeit, zum Verschwinden zu bringen. — Die Anwendungen des Chinagrases sind zahlreich in Folge seiner grossen Festigkeit, seines Glanzes und seines niedrigen Preises, welcher bedeutend unter demjenigen schönen Leinens steht. Das Chinagras wird zwar im Allgemeinen stets mehr als weisser Faden, so wie ihn die Spinnerei liefert, als im gefärbten Zustande zur Verwendung kommen; in Verbindung mit Wolle und Seide jedoch wird der Fall eintreten, wo man ihm die für die betreffenden Gewebe erforderlichen Färbungen zu ertheilen hat [1]).

Die Festigkeitseigenschaften von Gespinnsten erörtert E. Müller [2]). Die Feinheitsnummer N gibt bei dem internationalen oder metrischen Systeme die Zahl von Kilometern an, welche zur Erfüllung des Gewichtes von 1 Kilogrm. erforderlich ist, oder auch die Zahl von Metern, welche zur Erfüllung von 1 Grm. erforderlich ist, während die Reisslänge R diejenige Fadenlänge darstellt, welche durch ihr Eigengewicht den Bruch des Fadens bewirken würde.

Das specifische Gewicht des Schafwollhaares im lufttrockenen Zustande

wurde ermittelt zu	1,314
von Baumwolle	1,503
„ Flachs	1,465
„ Seide	1,359

Als Reisslänge erhielt Müller für

Seide	33,0 Kilom.
Flachsfaser	24,0
Baumwollfaser	22,75
Schafwollhaar	8,30

Es ergeben sich somit die Bruchbelastung reducirt auf Kilogramm und Quadratmillimeter zu: $a = R . s$

	absolute Festigkeit a		spec. Gewicht s		Reisslänge R
Schafwollhaar . . .	10,9	=	1,314	×	8,30
Baumwollfaser . . .	34,2	=	1,503	×	22,75
Flachsfaser	35,2	=	1,465	×	24,0
Rohseide	44,8	=	1,359	×	33,0

1) Vgl. Ramie, Rheea, Chinagras und Nesselfaser. Ihre Erzeugung und Bearbeitung als Material für die Textilindustrie. Bearbeitet von Hermann Grothe. 156 S. (Berlin 1884. Julius Springer.)

2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *162.

Die Methode, welche man zur Bestimmung der Reisslänge der Fasersubstanz am bequemsten anwendet, ist folgende. Man nimmt die freie Länge des Versuchsstückes kleiner als die Faserlänge λ, z. B. x; dann wird ein Theil der Fasern zerrissen werden müssen, während ein anderer noch gleitet. Unter der Voraussetzung einer regelmässigen Vertheilung der Fasern in der Richtung der Länge ist dann die Anzahl Fasern, die zerrissen werden: $Z = n \frac{\lambda - x}{\lambda}$, während $n . \frac{x}{\lambda}$ Fasern gleiten. Nimmt man nun ungedrehtes Vorgespinnst zu diesen Versuchen, so lässt sich der Gleitungswiderstand der Fasern gegenüber der Faserfestigkeit vernachlässigen; denn z. B. bei Schafwolle ist die Reisslänge des ungedrehten Vorgespinnstes 0,027 Kilom., die der Fasersubstanz 8,3, also mehr als 300 mal so gross. Bei Baumwolle wird das Verhältniss noch grösser. Mit Hilfe der Bruchbelastung P_x dieses Stückes von der Feinheitsnummer N ermittelt sich dann der wahrscheinliche Werth der Bruchbelastung für alle Fasern zu: $P = P_x \lambda : (\lambda - x)$, woraus sich die Reisslänge zu $R = N . P$ bestimmt. Hat man noch die Fasern im Querschnitte gezählt, so ergibt sich dann sowohl die Feinheitsnummer der betreffenden Faser als auch die Bruchbelastung für eine Faser. Bei Materialien, welche ihre Hauptausdehnung nach zwei Richtungen hin haben, wie bei Papier, Geweben u. s. w., gibt man statt der Feinheitsnummer das Gewicht G für 1 Quadratm. in Gramm an und bestimmt dadurch die „Feinheitsziffer“ des Probestückes. Angenommen, wir zerreissen einen parallelkantigen Streifen von 1 Centim. Breite und haben die Reissbelastung mit P Kilogrm. bestimmt, so ergibt sich die Reisslänge R in Kilometer in folgender Weise: 1 Quadratm. wiegt G Grm., folglich ein Streifen von 1 Centim. Breite und 1 Meter Länge $\frac{G}{100}$ Grm. Die Länge R, welche durch ihr Eigengewicht das Abreissen hervorbringen würde, berechnet sich sonach aus folgender Proportion:

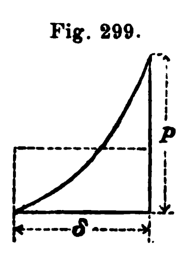
$$1 \text{ Meter} : \frac{G}{100} \text{ Grm.} = R \text{ Kilogrm.} : P \text{ Kilogrm. zu } R = \frac{100\,P}{G}.$$

Eine gleiche Beachtung wie die Festigkeit verdient die Dehnbarkeit (Zähigkeit) der Fasergebilde, da ja auf deren Vorhandensein die Biegsamkeit beruht. Man pflegt dieselbe durch den Betrag der Ausdehnung eines Probestückes von der Länge 100 bei dessen Belastung bis zum Bruch anzugeben. — Es beträgt z. B. die Dehnung der Rohseide 12,5 Proc., des Pferdehaares 35 Proc.

Die Arbeitsdiagramme von Gespinnsten haben meist nachstehende Form (Fig. 299). Die Arbeit, welche zum Zerreissen nöthig ist, wird durch die von dem Arbeitsdiagramm umschlossene Fläche wiedergegeben. Der Völligkeitscoëfficient (η) d. i. das Verhältniss des Diagrammes zum umschliessenden Rechteck, ist meist kleiner als 0,5. Bezeichnen

wir den mittleren Druck mit P_m so ist $P_m = \eta P$ und die Arbeit ist $A = P_m \delta = \eta P \cdot \delta$. Wollen wir nun die Arbeit, welche bei den verschiedenen Materialien nöthig ist, vergleichen, so müssen wir auch hier wieder auf gleiche Länge und gleiche Maasse des Versuchsobjektes umrechnen, d. h. wir müssen nach Hartig's Vorschlag die Arbeiten ausdrücken in Meterkilogramm für 1 Grm. Substanz. Dehnung der Einheit δ; $l\,\delta$ = Gesammtdehnung. $A = \eta\ (P l \delta) : g = \eta P \cdot \delta N = \eta R \delta$ für 1 Grm. Substanz. — In folgender Tabelle sind Werthe dieses Arbeitsmoduls zusammengestellt. Die Zahlen sind nach den Versuchen bestimmt, welche im mechanisch-technischen Laboratorium des Polytechnikums in Dresden ausgeführt wurden.

Fig. 299.



	Meterkilogramm	
Blei	0,015 Grm.	1
Pergament	0,15	10
Rindsleder (rothgar) . .	0,32	21
Schweisseisen	1,00	67
Flusseisen	1,25	83
Guttapercha	1,34	89
Phosphorbronze . . .	1,66	111
Darmsaite	1,72	115
Fischbein	2,62	175
Rohseide	2,94	196
Kautschuk	8,25	550

Bleicherei, Färberei und Zeugdruck.

Neuerungen von Walkmaschinen wurden angegeben von E. Zillessen in Crefeld (*D. R. P. Nr. 25 890), — M. Schulze in Crimmitzschau (*D. R. P. Nr. 26 870) u. A.[1]).

J. B. Thompson und J. P. Rückman in New-Cross, England (D. R. P. Nr. 26 839) kochen leinene Garne und Gewebe zunächst 3 Stunden lang mit einer Lösung von 2,4 Grm. Cyankalium auf 1 Liter Wasser, waschen aus und wiederholen diese Behandlung. Für Baumwolle ist diese vorbereitende Auslaugung nicht erforderlich — ausgenommen die wenigen Fälle, wo eine Berührung derselben mit fettigen oder öligen Stoffen stattgefunden hat; auch sollte dann die Lauge nur halb so stark genommen werden, wie oben für Leinen angegeben, und das Auskochen nur 2 Stunden andauern. Für gewöhnlich wird die Baumwolle einfach nur in kaltem Wasser gewaschen und dann ausgepresst. Die so vorbereiteten Faserstoffe packt man nun lose in ein luftdicht verschliessbares Gefäss und füllt dieses mit einer Lösung von etwa 5,3 Grm. Chlorkalk auf 1 Liter Wasser, zieht dieses sofort wieder ab und leitet Kohlensäure ein. Nach Verlauf von einer Stunde ungefähr ist die ganze, auf der Fasermasse verbliebene Chlorkalklösung zersetzt. Es soll diese Operation so oft wiederholt werden, bis die Waare im

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *105; 254 S. *152.

gewünschten Weiss erscheint; sobald dies der Fall, wird dieselbe herausgenommen, gewaschen und ausgepresst. In den weitaus meisten Fällen wird die Waare einen gewissen leichten Stich ins Gelbliche behalten, welcher von der Anwesenheit geringer Eisenmengen in dem Bleichmittel herrührt. Zur Zerstörung dieser Färbung nimmt man die Waare noch durch ein Bad aus Oxalsäure (etwa 4,6 Grm. auf 4,5 Liter Wasser), presst sofort aus, nimmt durch eine wässerige Auflösung von Triäthylrosanilin (Anilinviolett) oder Indigo oder ähnliche Farbstoffe. Bei Anwendung von Anilinviolett genügen 16 Milligrm. auf 4,5 Liter Wasser, während von Indigo 1,3 Grm. zu nehmen sind. Man kann auch das Anilinbad mit so viel Oxalsäure versetzen, bis es eine opake, aber ausgesprochene türkisblaue Färbung angenommen hat. Auch kann die gebleichte Waare zuerst durch das Anilinbad gezogen, dann ausgepresst, nachher durch das Kleesäurebad genommen, ausgepresst und schliesslich ausgewaschen und der Appretur zugeführt werden, sobald es sich dem Auge perlweiss darbietet. Will man das Schönen oder Bläuen mit der Appretur verbinden, so setzt man das Anilinviolett (16 Milligrm. im Liter) dem Kleister und dann so lange Oxalsäure zu, bis die gewünschte Färbung erzielt ist, oder man erzeugt das Blau für sich und mischt es dann mit der Stärke. — Das Verfahren ist nicht neu[1]. Ferner ist Cyankalium zu giftig und zu sehr zur Blausäure-Entwickelung geneigt, zudem zu theuer, um ein industrielles Hilfsmittel im grossen Maassstabe zu werden, und das Hofmann'sche Violett ist zu vergänglich an Luft und Licht, um z. B. Ultramarin als Bläumittel ersetzen zu können. Ein anderer Nachtheil des Thompson'schen Verfahrens scheint auch die nothwendig werdende Behandlung mit Oxalsäure behufs Wegnahme von aus dem Bleichmittel stammendem, die Faser färbendem Eisenoxyd zu sein; letzteres verschwindet beim gewöhnlichen Verfahren sehr leicht durch die stets stattfindende Schlussbehandlung in Salzsäure.

Nach Versuchen von Th. Häbler[2]) über den **Einfluss des Bleichens auf die Festigkeit der Gewebe** wird die Festigkeit der Baumwolle dadurch nicht geschwächt, wohl aber durch Färben.

Nr. der Beize	N	Pk	Rkm	Z Proc.	$A\frac{mk}{g}$	η
0	0,981	5,481	5,377	6,15	0,142	0,427
1	0,882	5,371	4,738	8,96	0,143	0,337
2	0,902	5,269	4,753	8,53	0,138	0,340
3	0,928	5,368	4,981	8,73	0,146	0,336
4	0,911	4,920	4,483	8,28	0,124	0,333
5	0,930	4,230	3,935	7,36	0,100	0,346
6	0,927	4,495	4,163	7,69	0,112	0,349
7	0,835	5,199	4,340	13,35	0,165	0,285
8	0,873	4,620	4,035	8,89	0,121	0,337
9	0,881	4,776	4,205	8,77	0,124	0,336

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 430.

2) Mitth. d. technol. Gewerbemus. Wien 1884 S. 11; Dingl. polyt. Journ. 255 S. 349.

Unter Nr. 0 sind in vorstehender Tabelle die Festigkeitswerthe des gebleichten Urgewebes verzeichnet; an diese schliessen sich diejenigen der gebeizten Gewebestücke unter Nr. 1 bis 9 an. Für Nr. 1 bis 4 dienten als Beizen Aluminiumverbindungen von je genau derselben Concentration, um so den Einfluss der an Aluminium gebundenen Säure bezieh. des Alkalis zu bestimmen. Die Beizen waren folgende:

Nr. 1: Sulfatacetat $Al_2(SO_4)_2(C_2H_3O_2)_2$. Aus je 100 Grm. Aluminiumsulfat wurden 600 Kubikcentim. Beize dargestellt; das Klotzen und Oxydiren geschah unter denselben Bedingungen. Beize 1, 3 und 4 wurden in Natriumphosphat, Beize 2 in Chlorammonium fixirt, alle gründlich gewaschen und unter den gleichen Bedingungen getrocknet.

Nr. 2: Natriumaluminat $Al_4Na_6O_9$.

Nr. 3: Rhodanaluminium $Al_2(CyS)_6$.

Nr. 4: Reine essigsaure Thonerde $Al_2(C_2H_3O_2)_6$.

Nr. 5: Chamoisbeize: 140 Grm. Ferrosulfat, 0,5 Liter Wasser, 55 Grm. Natriumacetat.

Nr. 6 wie Nr. 5, aber 110 Grm. Natriumacetat.

Nr. 7: Bister: 100 Grm. krystallisirtes Manganchlorür, 0,5 Liter Wasser, 55 Grm. Natriumacetat. Hierbei ist, wie in Nr. 5, die Hälfte des Metalles als Acetat vorhanden, um die Faser mehr zu schonen, was jedoch in der Praxis nicht immer geschieht. Die Behandlung war die allgemein übliche (Aetznatron, Chlorkalk).

Nr. 8: Gewöhnliches Bleichromat: Als Beize diente Bleiessig; fixirt wurde in Ammoniak und ausgefärbt in mit Essigsäure versetztem Kaliumbichromat (kalt).

Nr. 9 wie Nr. 8, schliesslich in Kalkwasser arangirt und gründlich gewaschen.

Wie man sieht, ist die Feinheitsnummer N bei allen gebeizten Geweben verkleinert, d. h. das Gewicht der Flächeneinheit vergrössert worden; es hat bei allen Beizen eine Zusammenziehung, eine Verkürzung des Gewebes nach beiden Richtungen hin stattgefunden, woraus auch der grössere Zähigkeitsgrad Z zu erklären ist. Aber die Bruchbelastung P und die Reisslänge R — d. i. der hauptsächlich zu beachtende Werth, da derselbe den Materialaufwand berücksichtigt — sind wesentlich herabgemindert worden (S. 1102). Die Untersuchungen zeigen also, dass durch die angegebenen Beizbehandlungen Baumwollengewebe in ihrer Festigkeit geschwächt werden (vgl. J. 1883. 1054).

H. Köchlin in Lörrach, Baden (D. R. P. Nr. 25 804) hat sich ein Verfahren zum Bleichen und Entfetten von Baumwolle, Leinen und vegetabilischen Textilstoffen überhaupt patentiren lassen. Anstatt die Verseifung der fettigen Stoffe in den rohen Geweben durch Kochen mit einer alkalischen Lauge, wie es gewöhnlich geschieht, vorzunehmen, dämpft Köchlin die damit getränkten Stoffe. Das Alkali kann im kaustischen oder kohlensauren oder fettsauren Zustande (Seife) verwendet werden; die Dauer der Einwirkung des Dampfes schwankt je nach der Concentration der angewendeten Lösungen und nach der Höhe des Dampfdruckes zwischen wenigen Sekunden und mehreren Stunden. Wie beim gebräuchlichen Bleichverfahren geht dieser Behandlung ein Durchgang durch ein Säurebad und nachher durch die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes voran und folgt nachher in gleicher Reihenfolge. Die Baumwolle, in Form von Gespinnst oder Gewebe, wird z. B.

gewaschen und hierauf durch ein Bad von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure von 1,0133 spec. G. genommen. Hierauf wird sie 1 Stunde nass liegen gelassen und nun durch die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes von 1,0066 spec. Gew. gezogen. Köchlin wendet hierzu vorzugsweise Natriumhypochlorit an. Man lässt die Baumwolle wiederum während 1 Stunde in Haufen liegen, wäscht und führt durch Natronlauge von 1,0704 spec. Gew. Hierauf wird dieselbe 1 Stunde lang gedämpft, dann gewaschen, nochmals durch ein Bad von unterchlorigsauren Natron von obiger Stärke genommen, 1 Stunde in Haufen sich selbst überlassen, dann gewaschen, durch ein Säurebad von angegebener Stärke gezogen, nochmals gewaschen und getrocknet. Die Reihenfolge dieser Behandlungen kann mehrere Male wiederholt werden. Die fixen kaustischen Alkalien können durch die alkalischen Erden oder durch Mischungen mehrerer dieser Substanzen oder durch die Lösungen von kohlensauren Alkalien ersetzt werden. Fügt man zu diesen Laugen direkt die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes, so kann die Anwendung des letzteren vor und nach dem Dämpfen unterlassen werden. Das Dämpfen wird in den gewöhnlichen in den Druckereien gebräuchlichen Apparaten, einfacher oder continuirlicher Art, ausgeführt.

H. Köchlin (D. R. P. Nr. 27 745) empfiehlt ferner, Faserstoffe durch Tränken mit Alkalien oder kaustischen alkalischen Erden und nachfolgendes Erhitzen derselben mittels Dampfes oder heisser Luft zu bleichen. Dadurch nun, dass der zum Erhitzen dienende Dampf nie vollkommen luftfrei ist, kommt die mit Aetzalkali getränkte Baumwolle mit atmosphärischer Luft in Berührung, wodurch sie oxydirt wird. Um nun die Baumwolle vor einer solchen Oxydation zu bewahren und so die Festigkeit ihrer Fasern zu erhalten, ist es nöthig, dem kaustischen Alkali einen reducirenden Stoff und zwar Natriumsulfit oder Natriumbisulfit beizufügen. Man taucht daher die Baumwolle u. dgl. in kochendes, mit Schwefelsäure gemischtes Wasser ein, um die Stärke haltigen Stoffe aus der Waare zu entfernen; hierauf wird dieselbe in ein Gemisch von Aetznatron und Natriumbisulfit gebracht, ausgepresst und etwa 1 Stunde lang erhitzt. Die Menge des zuzusetzenden Natriumbisulfites richtet sich nach der Menge der Luft, welche der zu verwendende Dampf enthält.

Nach J. A. Southmayd in Newark (Amer. P. 303 065) werden die zu bleichenden Stoffe unter Druck mit Potasche gekocht, dann mit übermangansaurem Kalium, schliesslich mit Oxalsäure und Chlor behandelt.

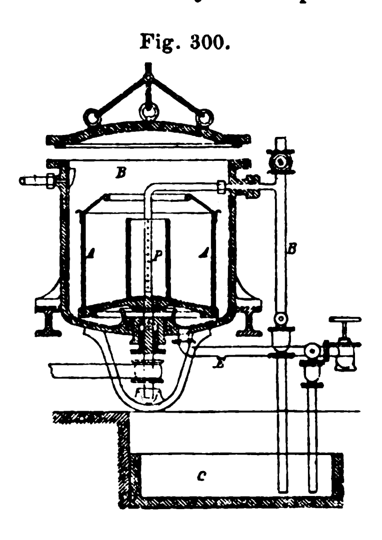
Die Appreturen und die sich darin entwickelnden Pilzbildungen beschreibt J. Dépierre[1]).

Der Apparat zum Bleichen und Färben von Faserstoff im luftleeren Raume von U. Pornitz in Chemnitz (Oesterr. P. v. 15. Jan. 1884) besteht im Wesentlichen aus einer in dem luftleer zu

1) Bullet. de Rouen 1884 S. *29.

pumpenden Kessel *B* (Fig. 300) elastisch gelagerten, um ihre lothrechte Achse kreisenden, siebförmig durchlöcherten, oder aus Siebwänden gebildeten Trommel *A*, welche zur Aufnahme der zu bleichenden oder zu färbenden Waaren dient und durch das innerhalb des cylindrischen Drahtsiebes *P* ausmündende Zuströmungsrohr *R* und ein Abflussrohr *E* mit den die Bleich- bezieh. Farbflotten enthaltenden Behältern *C* in Verbindung steht. Die den Kessel *B* entluftende Pumpe wird am besten von der Kolbenstange einer Dampfmaschine aus angetrieben, welche letztere gleichzeitig mittels eines Reibungsräderpaares die Umdrehung der Siebtrommel *A* bewirkt. Ueberdies ist der Kessel *B* mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung, um die Luftleere jederzeit prüfen zu können. Die zu bleichenden oder zu färbenden Waaren werden in die Siebtrommel *A* eingebracht, worauf der Kessel *B* mit einem Deckel luftdicht geschlossen und die (nicht dargestellte) Dampfmaschine in Gang gesetzt wird, wodurch gleichzeitig sowohl die Luftpumpe den Raum *B* entluftet, als auch die Siebtrommel in Drehung versetzt wird. Vermöge der in *B* entstehenden Luftleere werden durch den äusseren Luftdruck aus den Behältern *C* die Bleich- bezieh. Farbflotten durch das Rohr *R* angezogen, gelangen durch das Siebrohr *P* in die Trommel *A*, durchdringen die zu bleichende oder zu entfärbende Waare und fliessen hierauf als Flotten- bezieh. Spülwasser durch das Rohr *E* in die zugehörigen Behälter wieder ab, um neuerdings angesaugt und in den Cylinder übergeführt zu werden, wodurch ein fortdauernder Kreislauf der Flotten entsteht, welcher ein rasches Bleichen bezieh. Färben der Waaren zur Folge hat (vgl. J. 1883. 1057).

Fig. 300.

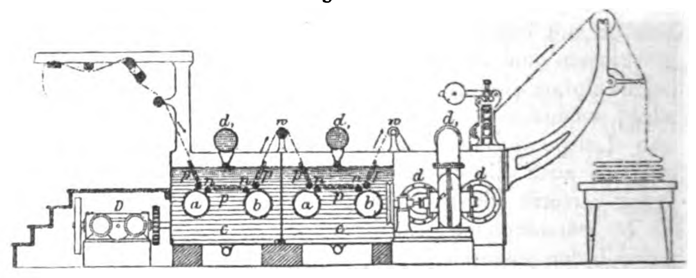


Zur Beschleunigung des Processes beim Waschen, Bleichen, Färben und Appretiren von Geweben sind von J. Farmer in Salford und A. Lalance in Mühlhausen i. E. (*D. R. P. Nr. 28050) Apparate angegeben, bei welchen die benutzte Flüssigkeit veranlasst wird, das Gewebe kräftig zu durchdringen, wobei ein Kreislauf des Flüssigkeitsstromes hergestellt ist [1]). Bei der praktischen Ausführung solcher Apparate scheint das Pressen der Flüssigkeit durch das Gewebe aufgegeben zu sein, da dann das Gewebe, als nicht gegen den Druck unterstützt, viel durch den starken Flüssigkeitsstrom zu leiden hätte; eine Bestätigung für diese Auffassung bietet der auf der diesjährigen Tex-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *126; 254 S. *152 und 205.

tilindustrie-Ausstellung in London von der Maschinenfabrik J. Farmer u. Söhne in Salford ausgestellte Apparat, welcher in Fig. 301 dargestellt ist. Die beiden Siebtrommeln *a* und *b* sind durch die Saugrohre *d* mit einer Flügelpumpe *f* verbunden, welche die durch das um die Cylinder *a* und *b* laufende Gewebe angesaugte Flüssigkeit in ein über dem Behälter *c* liegendes Rohr d_1 drückt, aus welchem sich dieselbe frei in den Behälter zurückergiesst. Bei dem Ausstellungsapparate sind 3 Behälter hinter einander angeordnet, von denen jeder seine besondere Flügelpumpe besitzt, um das Gewebe in einem Durchgange nach einander mit verschiedenen Flüssigkeiten behandeln zu können. Je nach dem gewünschten Zwecke kann die Anzahl der Behälter natürlich verschieden gewählt werden. Das Gewebe tritt, nachdem es durch eine

Fig. 301.

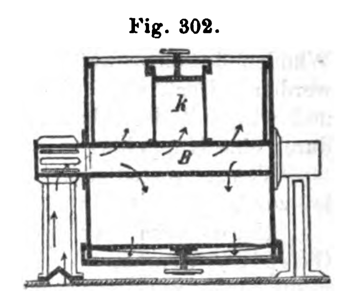


Spannvorrichtung gegangen ist, in den ersten Behälter ein, wird hier durch die Leitwalzen *n* und die Cylinder *a* und *b* geführt, dann über eine Walze *w* in den zweiten Behälter geleitet und so weiter, bis es nach dem Verlassen des letzten Behälters durch ein Paar Presswalzen ausgedrückt wird, um dann aufgewickelt oder gefaltet zu werden. Während des freien Laufes in den Behältern ist das Gewebe durch Siebplatten *p* gestützt, damit die Fäden des Gewebes durch den Flüssigkeitsstrom in ihrer Lage im Gewebe nicht verletzt werden und der Gewebegang nicht zum Verlaufen gebracht wird. Zu gleichem Behufe reicht auch die Austrittsöffnung des Rohres d_1 in besonderer Form über die ganze Breite der Kufe, um die beim Ausgiessen in der Flüssigkeit sonst auftretenden Wirbel zu vermeiden. Alle Siebtrommeln *a* und *b* werden von einer in der Länge der Maschine liegenden Welle mittels Kegelräder angetrieben und ist dadurch jede Siebtrommel in ihrer Bewegung unabhängig von den übrigen, so dass dieselbe zu etwaiger Ausbesserung einfach ausgeschaltet werden kann. Eine besondere Zweicylinder-Dampfmaschine *D*, welche an der Einlaufseite der Maschine unter dem Tritte für die das Gewebe einführenden Arbeiter angeordnet ist, setzt die Walzen mit verschieden geforderter Geschwindigkeit in Bewegung und kann durch einfache Dampfabsperrung sofort zum Stillstande gebracht werden. Die Flügelpumpen haben jede einen besonderen Antrieb mit immer gleich bl[illegible] [illegible]chwindigkeit. — Die Benutzung solcher Apparate ergibt

nicht unwesentliche Vortheile gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren: Die anzuwendenden Flüssigkeitsmengen können sehr gering sein, die Behandlung der Gewebe erfolgt durch das kräftige Hindurchsaugen der Flüssigkeit schneller und die Gewebe werden keinen störenden Wirkungen in der Richtung der Fäden ausgesetzt.

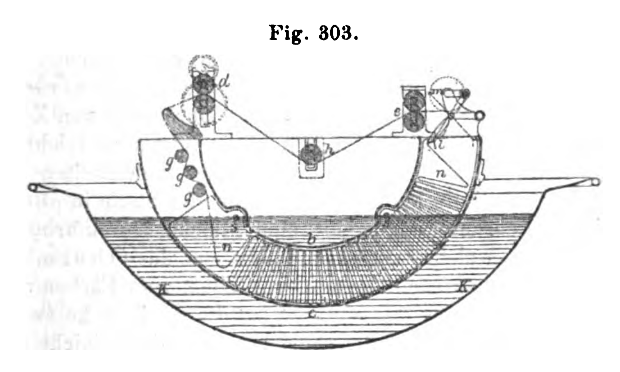
Nach J. O. Obermaier in Lambrecht (*D. R. P. Nr. 29 345) kann der zur Behandlung der Gespinnstfasern u. dgl. dienende Kessel um seine Achse, welche als Zuleitung der Flüssigkeit dient, gedreht werden. Derselbe wird durch eine aus gelochten Böden gebildete Zwischenkammer *B* (Fig. 302) in zwei Räume zur Aufnahme der Waare getheilt, deren jeder durch einen gelochten Deckel zu schliessen ist. Die Böden der Zwischenkammer können mit Perforationsgruppen versehen werden, welche den über denselben aufzustellenden Cylindern *K*, die zur Aufnahme von Kammzugbobinen und Aehnlichem dienen, entsprechen.

Fig. 302.



Um das Gewebe beim Färben in Küpen lose, d. h. ungespannt durch die Flotte gehen zu lassen, so dass es in ausgiebigster Weise von derselben bespült werden kann und dabei doch gleichmässig geführt wird, ohne sich unregelmässig zu falten, wobei ausserdem die Einführungswalzen für die Besichtigung frei liegen und einzelne Theile des durch die Flotte gehenden Gewebes nicht aus dieser hervortreten können, ist von Fritz Braun in Vogelsmünde bei Lennep (*D. R. P. Nr. 27 560) ein besonderer Apparat angegeben, welcher in die Küpe eingelassen wird. Wie aus Fig. 303 ersichtlich, taucht in die Färbflotte der Küpe *K* ein muldenförmiger, durch die beiden halbrunden Siebböden *b* und *c* ge-

Fig. 303.



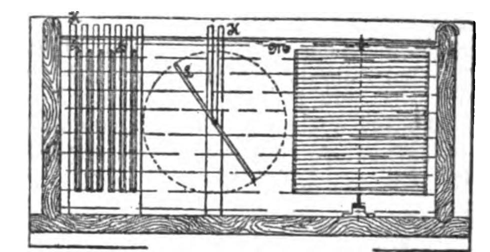
bildeter Führungskanal, welcher seitlich durch zwei auf den Schraubenspindeln *s* geführte stellbare falsche Seitenwände *n* begrenzt wird, deren Entfernung der Breite des zu färbenden Gewebes entsprechend ver-

grössert oder verkleinert werden kann. Das zu färbende Gewebe wird vor dem Walzenpaare *d* mit seinem Ende an einem beständig in dem Apparate verbleibenden endlosen Tuche befestigt und läuft nun mit diesem unter der Walze *h* zu dem Walzenpaare *e*, wird hinter demselben durch die von der Kurbel *m* bewegten schwingenden Schienen *l* gefaltet, geht dann gefaltet zwischen den Siebböden *b* und *c* durch die Färbeflotte und wird am Ende durch die Walzen *g* wieder ausgebreitet und angespannt. Es kann das Gewebe nun nach Erforderniss nochmals denselben Weg machen, oder es wird abgenommen und einem Presswalzenpaare zugeführt. Der ganze Apparat stützt sich mit Vorsprüngen an den Wänden desselben auf den Küpenrand und kann beliebig abgehoben werden. Der Antrieb des Apparates ist auf dem Küpenrande befestigt und wird mit der über dem Walzenpaare *d* liegenden Antriebswelle durch eine Kuppelung verbunden.

Von mehreren Seiten[1]) werden Schleudermaschinen empfohlen zur besseren Ausnutzung der Farblösungen.

Um die beim Färben, Bleichen u. dgl. von Bändern oder Gespinnsten aus Wolle durch einfaches Einlegen oder Einhängen in die Farbekufe hervorgerufenen Uebelstände der Verfilzung der einzelnen Fasern, der Verschlingung und ungleichmässigen Färbung zu umgehen, will E. Rümmelin in Erstein (*D. R. P. Nr. 27 149) diese Stoffe in einem gespannten und die allseitige Einwirkung der Flüssigkeit fördernden Zustande den betreffenden Behandlungen aussetzen. Zu diesem Zwecke werden die Bänder oder Gespinnste mit Spannung auf einfache Rahmen *H* oder Haspel *L* (Fig. 304) oder mehrfachen Haspel gewickelt und die bewickelten Rahmen oder Haspel in die Farbkufe *K* gestellt, wobei die Haspel ebenso wohl stehend wie bei *M*, oder liegend, wie bei *L*, angeordnet werden können. Durch ein von Zeit zu Zeit erfolgendes leichtes Drehen der bewickelten Haspel in der Farbkufe werden alle Theile der zu färbenden Stoffe in alle Schichten der Flüssigkeit gebracht und somit eine gleiche Durchfärbung erzielt. Dieses Verfahren, welches dieselben Ziele wie das Obermaier'sche Verfahren zu erreichen sucht, scheint vor Allem zum Färben von Kammzug berechnet zu sein und dürfte sich zu diesem Zwecke an Stelle der bisherigen Behandlung, da die Einrichtungen dazu leicht zu treffen sind, empfehlen.

Fig. 304.



Die von C. Matter in Mühlhausen (Elsass) construirte Farben-

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *126.

siebmaschine hat den Zweck, die bekannte Handarbeit beim Sieben der verdickten Druckfarben auf mechanischem Wege auszuführen[1]).

E. J. Mills und A. G. Rennie[2]) berichten über Färbeversuche von Kaschmirwolle mit Rosanilinacetat bei verschiedenen Temperaturen. Es zeigte sich, dass bei den dem Siedepunkte des Wassers nahe liegenden Temperaturen die Farbstoffaufnahme der Wolle durch Dissociation des Rosanilins bedeutend verringert wird. Bei — 1,5° wird gar kein Farbstoff aufgenommen, bei 31,1° ist die oberste Grenze der Aufnahmsfähigkeit erreicht, d. h. 1 Grm. Wolle wird mit 2,23 Kubikcentim. bezieh. mit 0,02 Proc. Rosanilinacetat vollkommen gefärbt. Aber schon bei 81,2° ist die Absorption wieder ganz unbedeutend. Dies gilt, wenn die Wolle gerade bis zur Sättigung mit Farbstoff behandelt wird. Wendet man letzteren im Ueberschusse an, so treten Unregelmässigkeiten auf und die höchste Aufnahmsfähigkeit liegt etwa 8° höher. Die Verfasser ziehen daher den Schluss, dass beim Färben mit Farbstoffen, welche sich dissociiren, eine höhere Temperatur im Färbebade, wie auch ein Ueberschuss an Farbstoff schädlich ist.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Witz (J. 1883. 1068) bemerkt J. Persoz[3]), dass sich, um Gewebe aus Fasern verschiedenen Ursprunges in Eisenoxyd zu beizen, einige Lappenfärber abwechselnder Bäder von Eisennitrosulfat und warmer Chlorkalklösung bedienen. Die letztere kann unmöglich den Zweck haben, das Eisensalz höher zu oxydiren, da dieses schon vollständig im Sesquioxydzustande vorhanden ist. Einestheils wirkt sie als Fällungsmittel des Eisenhydroxydes, anderentheils aber gerade in der von Witz angegebenen Weise durch das Chlor oder die unterchlorige Säure, welche das Aufsaugungsvermögen der Faser gegenüber beizenden Metalloxyden verstärkt. Das Eisenoxyd fixirt sich also im vorliegenden Falle vollständiger, wie durch Abscheidung mittels eines Alkalis oder Alkalicarbonates.

Schon J. Persoz (der Vater) schlug zum Beizen in Eisenoxyd von Gemischen pflanzlicher und thierischer Fasern, welche bekanntlich nicht mit der gleichen Verwandtschaft zu den Metalloxyden begabt sind, ein ähnliches Verfahren vor. Man löst äquivalente Mengen von Kaliumchlorat und Ferrosulfat in der Kälte auf, vereinigt die Lösungen und führt in das verdünnte Bad die Gewebe ein, indem man allmählich erwärmt. Das im ersten Augenblicke durch doppelte Umsetzung gebildete Ferrochlorat zersetzt sich und schlägt Ferrihydroxyd auf der Faser nieder. Diese Beizung wird wiederum begünstigt durch die Chloroxydationsprodukte, welche hierbei frei werden und die Fasern in bekannter Art angreifen. Beizt man z. B. auf diese Weise ein gemischtes Gewebe, dessen Einschlag aus Seide, Wolle, Ziegenhaar, Baumwolle, Flachs u. dgl. bestehen kann, so erhält man beim nachherigen Färben in Blauholz gleichmässige Färbungen. J. Persoz (Sohn) fand, dass sich jene

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *111.
2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. *215.
3) Bullet. de la Soc. de chim. 1883 S. 620; Dingl. polyt. Journ. 251 S. 336.

Reaction nicht nur auf Textilfasern, so u. a. auf Cellulose, sondern auch auf andere Kohlenhydrate behufs Beizung in Anwendung bringen lässt und zeigt folgendes Verfahren an, um z. B. Kartoffel- oder Getreidestärke in Eisenoxyd zu mordanciren und in Berlinerblau zu färben. Man löst auf der einen Seite 5 Th. chlorsaures Kali und 7 Th. Eisenvitriol gesondert in kaltem oder lauwarmem Wasser auf. Auf der anderen Seite zerreibt man 15 Th. Kartoffelstärke mit Wasser und vereinigt die verschiedenen Flüssigkeiten in einer Schale, indem man auf 400 Th. verdünnt. Diese Verhältnisse geben Mittelblau. Man erwärmt langsam auf 55° unter fortwährendem Umrühren. Erscheint die Stärke genügend gefärbt, so lässt man erkalten, absetzen und wäscht durch Dekantation. Man färbt die gebeizte Stärke in einem sehr verdünnten Bade von gelbem Blutlaugensalze, welches auf 2 Th. des letzteren 1 Th. concentrirte Schwefelsäure enthält und leicht erwärmt wird. Ist die Sättigung vollständig, so wäscht man wiederum durch Dekantation. Die mikroskopische Prüfung zeigt, dass die Stärke regelmässig gefärbt ist und ihre charakteristische Structur unverändert bewahrt hat. Getreidestärke liefert dasselbe Ergebniss, aber etwas weniger kräftig. Es ist wahrscheinlich, dass die Salze des Aluminiums, Chroms u. s. w. sich beim Beizen unter angegebenen Bedingungen ähnlich verhalten würden und dass man die damit mordancirte Kartoffelstärke durch Blauholz, Alizarin, adstringirende Farbstoffe in verschiedene Nüancen färben könnte. Referent erinnert daran, dass es seiner Zeit im Schwunge war, den gewöhnlichen Beizen eine gewisse Menge chlorsaures Kali zuzusetzen, welches ihre Befestigung auf der Faser beförderte. Man ist seither hiervon abgekommen, da sich diese Mischungen weniger gut conservirten und zu verfrühtem Absatze von unlöslichem Metalloxyde in der Farbe Anlass gaben.

Nach C. F. Cross und E. J. Bevan[1]) werden Oxycellulosen mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin erwärmt tiefgelb, während Lignose nur undeutlich gelb gefärbt wird.

Auf Verbesserung in der Darstellung von Beiz- und Appreturmitteln für Textilwaaren, Papier u. dgl. erhielt C. F. Cross und F. E. Bevan ein engl. P. (1883. Nr. 1548). Die Patentbeschreibung enthält die Darstellung von Stoffen, welche die Verfasser als „Gelalignosin“ und „Albulignosin“ bezeichnen. Wird Holz (und viele andere vegetabilische Faserstoffe) unter Druck mit einer Sulfitlösung erwärmt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche eine beträchtliche Menge organischer Substanz gelöst enthält. Wenn man nach dem Ansäuern dieser Lösung zu derselben Gelatine oder Eiweiss fügt, fällt eine neue Verbindung aus, das Lignosin, in welchem im ersteren Falle die Leim-, im letzteren Falle die Albuminsubstanz im verbundenen Zustande zurückbleibt. Beide Stoffe können als Appretmasse, als Mordant und Fixationsmittel für Farbstoffe Verwendung finden (vgl. J. 1883. 1075).

---

1) Chemic. News 49 S. 257.

Nach F. Goppelsröder[1]) bildet sich die Oxycellulose auf elektrolytischem Wege. Wenn man ein Stück Baumwoll- oder Leinenzeug mit einer neutralen, sauren oder alkalisch gemachten Lösung von Salpeter oder Kochsalz oder chlorsaurem Kalium tränkt, dann auf eine 8 bis 16fache ebenfalls getränkte Zeuglage legt, welche ihrerseits auf einem als negative Elektrode dienenden Platinbleche ruht, so wird, wenn man das Zeugstück mit einem als positive Elektrode dienenden Platinbleche berührt, durch die während kürzerer oder längerer Zeit stattfindende Einwirkung des Stromes, d. h. durch die an der positiven Elektrode frei werdenden Produkte, die Pflanzenfaser in der Weise mehr oder weniger stark verändert, dass dieselbe an allen von der positiven Elektrode berührten Stellen gewisse Farbstoffe, wie z. B. Methylenblau, weit begieriger anzieht, gerade so, als wenn man die Faser an diesen Stellen gebeizt hätte. Färbt man z. B. die durch Elektrolyse behandelten Baumwoll- oder Leinenmusterchen in einem Bade von Methylenblau oder Anilingrün oder Fuchsin und nimmt dasselbe hernach noch selbst mehrere Male durch kochendes Wasser, so sind die von der positiven Elektrode bedeckt gewesenen Stellen je nach der Dauer der Einwirkung des Stromes, je nach dem angewendeten Elektrolyten, je nachdem die Lösung desselben neutral, angesäuert oder alkalisch war, mehr oder weniger lebhaft bis dunkel blau, grün oder roth gefärbt. Ringsherum ist die Baumwoll- oder Leinwandfaser weit heller gefärbt, so dass ein dunkelfarbiges Muster auf mehr oder weniger hellem Grunde, je nach der mehr oder weniger grossen Reinheit der benutzten Zeugfaser erscheint. Beim Aetzen des Türkischroth und Indigblau auf elektrolytischem Wege ist die Cellulose an den geätzten Stellen ebenfalls verändert, da dieselbe die Farbstoffe weit stärker anzieht als das gewöhnliche weisse Zeug. Man kann deshalb beim nachherigen Färben helle Färbungen auf einem türkischrothen oder indigblauen, auf elektrolytischem Wege geätzten Zeuge erhalten.

G. Schaeffer[2]) zeigt an, dass die reducirenden Eigenschaften des Phenylhydrazins in ähnlicher Weise wie diejenigen des Hydroxylamins (vgl. J. 1883. 1099) benutzt werden können, um auf einem Braunstein- oder Bisterboden weisse Aetzungen hervorzubringen.

C. N. Waite (Amer. P. 290294) empfiehlt als Beize für Färbereizwecke ein Gemisch von 4 Th. Milchsäure und 1 Th. Oxalsäure.

Dollfus[3]) schlägt vor, das Caseïn mit Salpetersäure zu behandeln, indem er sich hierbei eine derartige Veränderung dieses Befestigungsmittels verspricht, dass die damit fixirten Farben sowohl in Bezug auf Beständigkeit, als Wohlfeilheit, vortheilhaft die Albuminfarben ersetzen können. Gewöhnliche Salpetersäure verwandelt in der

---

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 42.
2) Bullet. de Mulhouse 1884 S. 57.
3) Monit. de la teint. 1884 S. 162.

Kälte das Caseïn in wenigen Augenblicken in eine gelbe Substanz, in „Nitrocaseïn"; letzteres wird mit lauwarmem Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen. Hierauf fügt man Wasser und wenig Aetznatron zu und kocht bis zur Lösung. Es darf nur die genau nöthige Menge Natron zugesetzt werden und so viel Wasser, dass sich die Farbe gut druckt. Beim Dämpfen fixirt sich die letztere auf Baumwolle auf so innige Art, dass sie allem Reiben, dem stärksten Seifen, dem Chlor und selbst einem schwachen Schönen widersteht. Alkalische Stoffe sowie das Chlor scheinen diese Nitrocaseïnfarbe eher stärker zu fixiren, während sie hingegen durch Säuren geschwächt wird. Der Ton der Farbe ist gelbliches Chamois; derselbe kann jedoch durch Einführung von Krappauszug, Russschwarz, Ocker u. s. w. in beliebigem Sinne verändert werden. Es versteht sich von selbst, dass das neue Verdickungs- und Befestigungsmittel lebhafte Farbstoffe trübt, mit Ausnahme von Guignet's Grün und Mennige, welche durch dasselbe nur gelber gemacht werden. Die dunkeln Farben, in welchen bedeutende Mengen unlöslicher Stoffe enthalten sind, zeigen indessen geringere Beständigkeit als die hellen Farben. Das nitrirte Caseïn mischt sich übrigens gut mit Hühner- und mit Bluteiweiss. — Behandelt man Caseïn mit immer mehr verdünnter Salpetersäure, so verändert es sich in ähnlichem Sinne; 27° starke Säure bringt jedoch keine Gelbfärbung mehr hervor und gibt ein Derivat, welches zwar noch mit sehr wenig Natron gelöst werden kann; dahingegen fixirt die erhaltene Lösung nicht mehr so vollständig, immerhin aber ungleich besser wie nicht behandeltes Caseïn, und ohne die Farben zu trüben. Ausserdem mischt sich die Lösung von weissem Nitrocaseïn gut mit Albumin, welch letzteres demselben die fehlende Beständigkeit ertheilt.

Die in der Schwarzfärberei der Seide angewendete Eisenoxydbeize, sogen. Eisennitrosulfat oder salpetersaures Eisen, nicht zu verwechseln mit dem salpetersauren Eisen, welches auf Baumwolle verwendet und durch Sättigung von Salpetersäure mit metallischem Eisen erhalten wird, stellt man bekanntlich durch Oxydation von Eisenvitriol mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure her. Die Arbeit soll dabei derart geleitet werden, dass die Salpetersäure nur zur Umwandlung von FeO in Fe_2O_3 dient und nicht als solche, d. h. Eisenoxyd sättigend, in der Beize bleibt. Andererseits soll die Oxydation eine vollständige sein und das gebildete Sesquioxyd als mehr oder weniger basisches Sulfat sich vorfinden. Da nun in den praktisch verwendeten Eisenoxydbeizen sich oft ein mehr oder minder grosser Gehalt an Salpetersäure und Eisenoxydul vorfindet, so haben es L. Liechti und W. Suida[1]) unternommen, derartige Präparate in Bezug auf ihre Dissociationsfähigkeit an und für sich sowie in Gegenwart von Seide zu untersuchen (vgl. J. 1883. 1087). Die Verfasser stellten vorerst folgende Eisenbeizen dar: 1) $Fe_2(SO_4)_{2,5}OH$ von 30° B., 2) $Fe_2(SO_4)_2(NO_3)OH$

1) Mittheil. d. technolog. Gewerbemus. Wien 1884 S. 55.

von 30,5° B. und 3) $Fe_2(SO_4)_2(OH)_2$ von 31° B. Durch Einlegen einer gewogenen Menge Seide in diese Lösungen, Waschen, Trocknen, Einäschern und Bestimmung des Eisens in der Asche wurden die Mengen Eisenoxyd festgestellt, welche sich durch Dissociation auf jener thierischen Faser fixirt hatten. Die Beize 3 liefert hierbei das günstigste Ergebniss und gibt an die Seidenfaser 12 Proc. Eisenoxyd ab im Vergleiche zu 8 Proc., welche aus der Beize 1 absorbirt werden. Es ist dies bei der grossen Neigung dieser Verbindung, in noch basischere Salze zu zerfallen, vorauszusehen und steht ihrer praktischen Anwendung nur ihre zu geringe Haltbarkeit entgegen. Hingegen verhält sich merkwürdigerweise selbst die Beize 2 fast ebenso günstig wie Beize 3 und lässt 3 Proc. Eisenoxyd mehr auf der Seidenfaser fixiren als die Beize 1, obgleich die Basicität der Beize 3 eine grössere ist. Nur wiederholte praktische Versuche können jedoch darüber entscheiden, ob diese probeweise, nur durch einen Versuch abgeleitete Thatsache von praktischer Bedeutung ist und ob den Seidenfärbern die Beize $Fe_2(SO_4)_2(NO_3)OH$ zu empfehlen ist. Die meisten von Liechti und Suida untersuchten Eisenoxydbeizen entsprachen der Formel $Fe_2(SO_4)_{2,5}OH$ mit einem mitunter bedeutenden Gehalte von Salpetersäure und waren somit weit saurer als die Beize 1. Die letztere, wenn sorgfältig dargestellt, liefert übrigens gute Erfolge. Eine anerkannt vortreffliche Crefelder Eisenbeize zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung: Gesammt-Eisen = 11,5 Proc., Eisen als Oxydul = 0,5 Proc., Schwefelsäure (SO_4) = 27,2 Proc., woraus sich die Formel $Fe_2(SO_4)_{2,7}$ ableiten würde. Jedenfalls darf eine gute Eisenbeize weder neutral, noch so basisch sein wie die Beize 3. Moyret empfiehlt in seinem Werke über Seidenfärberei die Beize 1; Liechti und Suida schliessen sich ihm an. — Ferner ergab sich, dass, je grösser der Eisenoxydulgehalt, desto geringer die Dissociationsfähigkeit jener Beizen beim Verdünnen mit Wasser ist. Lässt ein von Oxydul freies Ferrisulfat bei starkem Verdünnen z. B. 30 Proc. Eisenoxyd ausscheiden, so gibt ein Oxydul haltiges Ferrisulfat, zu dessen Darstellung 30 Proc. weniger Salpetersäure verwendet wurden, zur Ausscheidung von nur 21 Proc. Eisenoxyd Veranlassung. Merkwürdigerweise finden nun aber Liechti und Suida, dass die durch Gegenwart der Seidenfaser hervorgerufene Dissociation dieselbe ist für die Eisenoxydul haltigen Eisenbeizen, wie für die davon freien. In der Hauptrichtung, d. h. in Hinsicht auf industrielle Verwendung, würden demnach die unvollständig oxydirten Eisenbeizen keinen Nachtheil mit sich bringen. Es liegt hierin ein gewisser Widerspruch, der jedenfalls durch neue Versuche noch zu lösen ist, ehe die Oxydul haltigen Beizen ganz zu verwerfen sind. Bis jetzt flössen die Dissociationsversuche, in blosser Gegenwart von Wasser vorgenommen, Liechti und Suida grösseres Vertrauen ein und rathen sie deshalb zum Gebrauche von Oxydul freier Beizen. Eine wenn nöthig angesäuerte, sehr verdünnte Lösung der Eisenbeize soll mit rothem Blutlaugensalze keinen Niederschlag geben.

G. Scurati-Manzoni[1]) findet, dass an Stelle der Schwefligsäure schwefligsaure Thonerde angewendet werden kann, um mit Mangansuperoxyd gebeiztes Gewebe zu entfärben, wobei gleichzeitig Thonerde als Mordant niedergeschlagen wird. Der Vorgang ist ähnlich der gewöhnlichen Bisterätzung, ausgeführt durch Zinnsalz; im letzteren Falle schlägt sich bekanntlich Zinnsäure auf der Faser nieder. Wird als Bleichmittel von vegetabilischen oder thierischen Fasern Kaliumpermanganat angewendet, so kann mit Hilfe von Aluminiumsulfit nicht nur die Bleichung, durch Hinwegnahme der verbleibenden Braunsteinfärbung, vollendet werden, sondern es findet gleichzeitig in derselben Operation Beizung in Thonerde statt, welche eine nachfolgende direkte Ausfärbung in gewissen Farbflotten gestattet (vgl. J. 1883. 1101).

H. Köchlin[2]) theilt ein Mittel zur sofortigen Chrombefestigung mit, welches darauf beruht, dass mit Alkali übersättigte Chromoxydsalzlösungen durch blosse Berührung mit der Faser ihr Chromoxyd an dieselbe abgeben, ohne dass Trocknen nöthig wäre. Man klotzt den Stoff in folgendem Bade: 2 Raumtheile Chromacetat von 16°, 2 Natronlauge von 36° und 1 Wasser, überlässt denselben während 12 Stunden sich selbst und wäscht schliesslich gründlich, am besten in fliessendem Wasser. Fast alles Chromoxyd bleibt unlöslich befestigt und zwar in einer sehr wirksamen Form, in welcher die Farbstoffe kräftig angezogen werden. Je alkalischer der Mordant ist, desto beständiger sind die Lösungen und desto besser beizen dieselben. Fügt man zu 5 Th. obigen Bades einen weiteren Theil Natronlauge, so würde der Mordant besser ausgeben, aber die Gefahr der Zusammenziehung des Gewebes unter der kaustischen Einwirkung würde sich vermehren. Nimmt man im genannten Bade anstatt 2 Th. Natronlauge nur 1,5 Th., so würde dasselbe sich bald trüben und nach einiger Zeit gelatinisiren. In ähnlicher Weise wie Chrom lässt sich übrigens auch Eisenoxyd auf der Pflanzenfaser befestigen; nur muss, da $Fe_2(OH)_6$ an sich allein in Alkalien unlöslich ist, die Fällung desselben durch Zusatz gewisser organischer Stoffe verhindert werden. Am besten bedient man sich zum Tränken des Gewebes folgender Mischung: 2 Ferrinitrat (salpetersaures Eisenoxyd) von 40°, 2 Natronlauge von 36°, 1 Glycerin von 28°. Das Köchlin'sche Beizverfahren eignet sich sehr wohl für die Strangfärberei; da dasselbe wenig Handarbeit erfordert, so würde, im Falle der Hervorbringung von sehr dunkeln Tönen, nichts einer wiederholten Anwendung desselben entgegenstehen. Die in erwähnter Weise vorbereitete Baumwollfaser färbt sich z. B. schnell in einem Bade von Solidviolett (Gallocyanin) und fügt man zu letzterem Quercitronextract und etwas Methylenblau (mit oder ohne Zugabe von wenig Tannin), so erhält man ein dunkles Blau, welches sehr dem Küpenblau ähnelt und auch in Bezug auf Beständigkeit gegenüber Seife und Licht mit demselben wetteifert (vgl. J. 1883. 1110).

---

1) Gazz. chim. 13 S. 567.
2) Comité de Chim. de Mulhouse Juli 1884; Dingl. polyt. Journ. 254 S. 132.

Beim Verfahren von W. Clarke und H. T. Tansley[1]) in Nottingham (Engl. P. 1884 Nr. 7869), um Baumwolle und Seide mit einander gemischt ebenso gleichmässig zu färben wie jede der beiden Fasern im vereinzelten Zustande, wird die Waare in einer Seifenlösung gekocht, wie diese sonst beim Färben der Seide allein angewendet wird. Hierauf zieht man dieselbe heraus und neutralisirt das Bad derart mit einer Säure, dass es noch schwach alkalisch bleibt. Würde die Flotte sauer gemacht, so würde die Baumwolle beim nachherigen Färben unverändert bleiben. Man fährt nun wiederum mit der Waare ins Bad bei Siedehitze und fügt den Farbstoff nach und nach zu, indem man vor jeder Zugabe die Gewebe zurückzieht. Die Seide nimmt eine dunklere Färbung an wie die Baumwolle, so dass das Muster sich auf dunklem oder hellem Grunde abhebt, je nachdem die Seide oder die Baumwolle den Grund bildet. — Das Ganze kommt also auf eine „Animalisation“ der Baumwolle durch Fettsäure heraus; die Zahl der bloss durch fette Säure in angegebener Weise, ohne Zuzug einer anderen Beize, fixirbaren Farbstoffe wird jedoch eine beschränkte sein und die Befestigung ausserdem auf grosse Beständigkeit nicht Anspruch machen können. Das von O. Breuer (S. 1133) angegebene Verfahren zur Erreichung desselben Zweckes ist jedenfalls vorzuziehen.

An ein gutes Türkischrothöl darf man nach A. Müller-Jacobs[2]) die Anforderung stellen, dass seine stark verdünnte Lösung (Beizflüssigkeit), mit wässerigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, klar bleibe und selbst nach stundenlangem Stehen keine Trübung zeige. Eine solche wird bedingt durch die Gegenwart mehr oder weniger beträchtlicher Mengen von festen Fetten, wie ihrer entsprechenden natürlichen Glycerinäther (Palmitin und Stearin) und beweist, dass zur Darstellung des Türkischrothöles entweder sehr unreines Ricinusöl oder andere Rohöle (Rüböl, Sesamöl, Thrane, Baumwollsamenöl, Olivenöl), oder endlich Mischungen beider verwendet worden sind, welche bekanntlich alle ziemlich grosse Mengen von Palmitin und Stearin enthalten. Die Ausscheidung erfolgt nur bei starker Verdünnung, in welcher das lösende Vermögen des sulfoleïnsauren Natrons nicht mehr hinreicht, sie vor Ausfällung zu schützen. Die Trübung tritt noch deutlicher und rascher mit gewöhnlichem statt destillirten Wassers ein, unter Bildung unlöslicher fettsaurer Kalksalze. Ein aus reinem Ricinusöle richtig dargestelltes Türkischrothöl zeigt dieses Verhalten nicht, sondern gibt, mit wässerigem Ammoniak versetzt, selbst in hartem Wasser beständig klar bleibende Lösungen, weil es fast gänzlich frei ist von festen Triglyceriden der Palmitin- und Stearinsäure und sogar Kalksalze in verhältnissmässig bedeutenden Mengen zu lösen vermag. Zersetzt man Türkischrothöl durch Kochen mit verdünnten Säuren, so lässt der Schmelzpunkt der entstehenden Masse, aus unverändertem Oele, flüssigen und festen Säuren

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 568.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 473.

bestehend, auf die Natur der zur Fabrikation desselben angewendeten Rohöle schliessen, ja selbst darauf, ob Gemische vorliegen. Im Ferneren gewährt das Verhalten der ausgeschiedenen Masse bei starker Verdünnung mit Alkohol besonders verwerthbare Anhaltspunkte, indem diejenige aus reinem Ricinustürkischrothöle ihrer Zusammensetzung nach in Alkohol in allen Verhältnissen klar löslich ist, wogegen eine solche aus anderen Rohölen mit Alkohol eine trübe Lösung gibt, welche nach einiger Zeit Oeltröpfchen, aus unverändertem Triglyceride bestehend, an der Oberfläche ausscheidet.

Die Zusammensetzung und Wirkung des Türkischrothöles erörtert eingehend A. Müller-Jacobs[1]). Wenn man auf irgend ein Oel von der Constitution der triaciden Aether des Glycerins, z. B. auf Mandelöl, Olivenöl, Rüböl oder Ricinusöl, concentrirte Schwefelsäure so einwirken lässt, dass sich die Masse nicht über 50° erwärmt und keine Entwickelung von Schwefeldioxyd eintritt, dann die Reaction durch rasche Zugabe etwa des doppelten Volumens kalten Wassers unterbricht, so entstehen, je nach der Concentration, Menge und Einwirkungsdauer der angewendeten Schwefelsäure, sowie der Endtemperatur der Masse, stark wechselnde Produkte sowohl bezüglich ihrer Eigenschaften, als ihrer chemischen Zusammensetzung. Eine acidimetrische Untersuchung der von der öligen Schicht genau getrennten, sauren, wässerigen Flüssigkeit führt uns dabei sofort zu der Thatsache, dass die jeweilige Menge der bei dem Versuche in Reaction getretenen Schwefelsäure in bestimmter Beziehung zu dem entsprechenden öligen Produkte steht. Beifolgende Tabelle (S. 1119), welche die diesbezüglichen Resultate einer grösseren Anzahl von Versuchen enthält, möge das Gesagte veranschaulichen.

Es erhellt aus diesen Versuchen, dass das specifische Gewicht und der Wassergehalt der Reactionsmasse mit der Menge der beim Versuche vom Oele aufgenommenen Schwefelsäure steigt und dass im Zusammenhange damit ihre Löslichkeit in Wasser und wässerigem Ammoniak gleichzeitig grösser wird. Lässt man die Einwirkungstemperatur eine bestimmte Grenze überschreiten, so gehen Schwefelsäure und Wassergehalt, specifisches Gewicht und Löslichkeit zurück, während andererseits die Löslichkeit in Alkohol beträchtlich gesteigert wird. Jede Reactionsmasse, auf welche Weise sie auch erstellt sein möge, lässt sich in einen wasserlöslichen bezieh. in einen in Aether oder in Benzin löslichen Theil trennen. Wird der letztere mit Alkohol behandelt, so gibt er an denselben eine beträchtliche Menge in Alkohol löslicher Stoffe ab. Im Aether oder Benzin bleiben dann nur noch die in Alkohol unlöslichen Stoffe gelöst. Die Reactionsmasse wird in ihrem gleichen Volumen Aether gelöst, ungefähr die 10fache Menge destillirten Wassers zugegeben, durchgeschüttelt und auf den Scheidetrichter gebracht, worauf sich nach einiger Zeit glatte Schichten bilden, welche sich leicht trennen lassen. Der Process wird mehrmals wiederholt, die gewonnenen ätherischen Lösungen vereinigt,

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 449 und 547; 254 S. 302.

Nr.	Rohöl	Schwefelsäure bei 15°			Einwirkung		Reactionsmasse			
		Sp.G.	cc	H_2SO_4	Zeit	Temp.	Sp.G.	g	H_2SO_4	Eigenschaften
1	Trioleïn	1,827	50	83,1	5 Min.	58 SO_2	0,961	221	12,1	Geben mit H_2O milchige Emulsionen, welche Oeltropfen ausscheiden. Durch Ammoniakzusatz zur Emulsion werden geklärt Nr. 2 u. 7, werden fast gekl. Nr. 4, 5, 7, 8, 10, werden nicht geklärt Nr. 1, 3, 9, 11 und 12. Die ausgesch. ölige Schicht ist unlöslich in Alkohol bei Nr. 9, 11, 12, theilw. löslich bei Nr. 1, 4, 5, 6, 8, 10, leicht löslich bei Nr. 2, 3, 7.
2	Oelsäure	„	30	49,8	5	34	0,964	230	13,4	
3	Ricinusöl	„	„	„	10	32	0,968	210	8,1	
4	Mandelöl	„	„	„	6 Std.	46 SO_2	0,972	—	10,3	
5	Trioleïn	„	50	83,1	2	„ SO_2	0,973	—	14,0	
6	Rüböl	„	„	„	6	„ SO_2	„	246	13,6	
7	Oelsäure	„	„	„	6	„ SO_2	0,974	240	—	
8	Mandelöl	1,834	„	85,3	15 Min.	55 SO_2	0,975	270	12,2	
9	Rüböl	1,816	30	48,4	15	32	0,976	265	14,5	
10	Desgl.	„	„	„	6 Std.	„ SO_2	0,977	270	12,8	
11	Trioleïn	1,827	50	83,8	1 Min.	„	0,979	272	17,6	
12	Mandelöl	1,816	„	80,8	5	34	0,980	247	17,3	
13	Ricinusöl	1,834	30	51,2	15	46	0,990	216	13,3	
14	Mandelöl	1,816	50	80,8	10	„	1,003	—	—	Geben m. Wasser erst klare Lösungen, dann opalisirende Färbung, später Emulsionen, welche durch Ammoniak geklärt werden, was namentlich bei Nr. 18, 19, 21 u. 22 der Fall ist. Sie scheiden gar nicht oder erst nach sehr langer Zeit ölige Schicht ab.
15	Desgl.	1,827	„	83,1	5	„	1,005	290	—	
16	Rüböl	„	30	49,8	3	„	1,015	312	24,0	
17	Mandelöl	„	„	„	15	„	1,017	300	27,1	
18	Rüböl	„	50	83,1	2	„	1,021	320	32,3	
19	Oelsäure	„	„	85,1	5	„	1,025	308	35,4	
20	Mandelöl	1,834	„	85,3	2	„	1,027	305	—	
21	Oelsäure	„	„	„	1	47	1,028	330	39,3	
22	Ricinusöl	1,827	30	49,8	12 Std.	32	1,031	273	28,7	

der Aether abdestillirt und der ölige Rückstand mit warmem Alkohol behandelt. Die wässerigen Lösungen werden mit reiner Salzsäure oder Kochsalz versetzt, worauf sich die Verbindung mit einem Gehalte an ungefähr 60 Proc. Wasser, welches ihm durch Zusatz von Chlornatrium zum grossen Theile entzogen werden kann, als leicht zu trennende Schicht an die Oberfläche begibt. — Die wasserlösliche Verbindung reagirt stark sauer, ist leicht löslich in reinem, Säure haltigem Wasser, sowie in Alkohol. Mit Aether ist sie mischbar, zeigt in concentrirtem Zustande 1,025 spec. Gew. bei 17,5°. Die Lösungen schäumen beim Schütteln und schmecken bitter, zusammenziehend. Durch Zusatz grosser Mengen von Mineralsäuren scheidet sie sich wieder unverändert aus denselben aus; geringere Mengen bringen leicht verschwindende Trübungen hervor. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ebenso bei längerem Stehen für sich, oder in wässeriger Lösung; gleichzeitig tritt Schwefelsäure aus. Dieselbe Zersetzung wird auch durch Säuren und Alkalien bewirkt. Mit Metalloxyden bildet die Verbindung wohlcharakterisirte Salze, von denen die der Erden und schweren Metalle Niederschläge oder dickliche Oele bilden, welche in einem Ueberschusse der Säure wieder löslich sind. Die Alkalisalze sind syrupöse, in Wasser und Alkohol klar lösliche Flüssigkeiten, welche sich unzersetzt auf 100 bis 110° erhitzen lassen, wogegen das Ammoniaksalz schon bei weit niedrigerer Temperatur unter Abgabe freien Ammoniaks zersetzt wird. — Die Alkalisalze dienen am

besten zur Darstellung der Metallsalze, indem sie mit den Acetaten derselben versetzt werden. Das Baryumsalz ist ein pulveriger, weisser, getrocknet schwach gelblicher Niederschlag (Sulfobrassicasäure); aus Sulfoleïnsäure: käsig, zusammenbackend; getrocknet zum weissen Pulver zerreiblich, welches bei 100° Wasser abgibt und sich allmählich zersetzt. In Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Aether. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit Rücksichtsnahme auf die übrigen Eigenschaften des Körpers die Formel $C_{18}H_{32}O_5SBa + 2H_2O$ wahrscheinlich machen. Analysen rechtfertigen ferner die Annahme, dass die bei der Zersetzung der Sulfosäure beim Kochen mit Wasser sich abscheidenden Stoffe als Oxystearinsäure und Oxyölsäure aufzufassen sind, und wird eine diesbezügliche Reaction deshalb im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen: $2C_{18}H_{34}SO_5 + H_2O = C_{18}H_{34}O_3 + C_{18}H_{36}O_3 + 2H_2SO_4$. Die ausgeschiedene ölige Schicht ist leicht und vollständig löslich in Alkohol und Aether (nicht so, wenn ungereinigte Sulfosäure mit Wasser gekocht wurde; auch liegt dann der Schmelzpunkt bedeutend niedriger, bei 39 bis 42°) und sie reagirt sauer. Aus der concentrirten alkoholischen Lösung schiessen weisse Krystalle oder drusenförmige Warzen an, welche, auf gleiche Weise mehrmals gereinigt, eine der Stearinsäure ähnliche, bei 70,4° schmelzbare Fettsäure abgeben. Mit Basen bildet sie wohlcharakterisirte Salze. Als fernere Eigenschaften der Sulfoleïnsäure und ihrer wasserlöslichen Salze sind aufzuführen: ihr ganz bedeutendes Lösungsvermögen für Schwefel, Jodoform, Kampher, die festen Kohlenwasserstoffe, z. B. Naphtalin und Anthracen, für Farbstoffe und Farblacke. Sie mischen sich auch leicht mit dem gleichen oder doppelten Volumen Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Benzin, Petroleum, mit ätherischen Oelen u. s. w. zu klaren, wasserlöslichen, oder mit Wasser innigst mischbaren Flüssigkeiten. — Mit Aether oder Benzin behandelt, liessen sich aus der Reactionsmasse regelmässig gegen 50 Proc. alkohollöslicher Stoffe, aus unveränderter Oelsäure, Oxyölsäure und Oxystearinsäure bestehend, entfernen, wonach die verbleibende Substanz alle Eigenschaften der aus Triglyceriden in ähnlicher Weise erstellten Sulfoleïnsäure zeigte. In allen Fällen wurde die Bildung von Schwefeldioxyd umgangen und dadurch auch gleichzeitig einer Zersetzung der Sulfoleïnsäure vorgebeugt. Die Reaction geht demnach offenbar im Sinne folgender Gleichung vor sich: $C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}SO_5 + H_2O$. Durch vollständiges Neutralisiren dieser Reactionsmasse mittels Alkalien entsteht in Folge Verseifung der gelösten Oelsäure und der Oxysäuren ein seifenartiger Gallert, was bei den aus Triglyceriden dargestellten Massen in weit geringerem Grade der Fall ist.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Triglyceride, unter Bedingungen, wie sie im Grossen bei der Fabrikation von Türkischrothöl eingehalten werden (Abkühlung und Vermeidung der Entwickelung von SO_2), tritt somit Zersetzung eines Theiles der angewendeten Oele ein, unter Austritt von Glycerin und Bildung einer Sulfosäure:

$$(C_{18}H_{33}O)_3C_3H_5O_3 + 3H_2SO_4 = 3C_{18}H_{34}SO_5 + C_3H_8O_3,$$

(vgl. J. 1878. 1127). Der unangegriffene Theil des Oeles nebst den durch Zersetzung entstandenen Oxysäuren werden durch die Sulfoleïnsäure in Lösung erhalten. Die Menge der letzteren wechselt mit der Reactionstemperatur und der Zeit, während welcher das nicht neutralisirte Gemisch sich selbst überlassen bleibt, und kann selbst auf Null heruntersinken. Die Einwirkung geht aber auch niemals weiter, als bis zur Bildung vollkommen gesättigter Lösungen, wahrscheinlich in Folge verdünnenden Einflusses des frei gewordenen Glycerins (oder von Wasser, wie bei der Oelsäure). — Entgegen den Angaben von Liechti und Suida (J. 1883. 1089) wird gezeigt, dass sich keine Schwefligsäure entwickelt, dass aber Glycerin frei wird [1]). Es scheint, dass dieselben keine vollkommen reine Sulfoleïnsäure unter den Händen hatten, sondern einen Stoff, welcher noch beträchtliche Mengen unveränderter Glyceride und Oxysäuren in Lösung enthielt. Ein geringerer Schwefelgehalt ihrer Salze wird daraus leicht erklärlich. Das sehr beträchtliche Lösungsvermögen der wasserlöslichen Verbindung für die verschiedensten wasserunlöslichen Substanzen: Triglyceride, Fettsäuren, Aether und Alkohole, welches auch von Liechti und Suida beobachtet worden ist, führt dann auch ungezwungen zu dem Schlusse, dass in ihren synthetisch gewonnenen analogen Estern mehratomiger Alkohole (Mannit, Stärke, Traubenzucker) mit Oelsäure und Schwefelsäure nur gemischte Lösungen vorlagen und dass bei Darstellung der Salze die gelösten Stoffe von den sich bildenden Niederschlägen einfach niedergerissen wurden. Der Austritt von Glycerin oder eines anderen mehratomigen Alkoholes bei Zersetzung der so entstandenen (unreinen) Salze oder der freien Säure hat nichts Eigenthümliches, da freie Sulfoleïnsäure Triglyceride zu zersetzen vermag. — Das sogenannte Türkischrothöl ist als eine gesättigte Lösung von unverändertem Oele (Triglycerid), sowie von Zersetzungsprodukten der Sulfoleïnsäure in den Alkalisalzen dieser, oder einer ana-

1) A. Gohl (in der chem. Fabrik Ennenda, Glarus) schreibt mir am 22. Januar 1885: Zu ihrer Abhandlung über das Türkischrothöl geben Liechti u. Suida an (J. 1883. 1090 u. 1095), in den bei der Darstellung dieses Produktes abfallenden sauren Waschwassern befinde sich keine Spur Glycerin. Ich bin nun im Falle, diese auffallende Behauptung als mit den Erfahrungen der Praxis (soweit es wenigstens das gewöhnliche aus Ricinusöl dargestellte Rothöl betrifft) durchaus nicht übereinstimmend zu bezeichnen, da die erwähnten Waschwasser beträchtliche Mengen von Glycerin enthalten, so beträchtlich, dass die Frage der Wiedergewinnung und Verwerthung desselben ernstlich in Betracht kommt. Ich selbst habe schon vor etwa 2 Jahren, bei Gelegenheit einschlägiger Proben, durch einen ganz rohen Versuch (Neutralisiren mit Kalk und Eindampfen) etwa 3,5 Proc. Glycerin (vom Gewicht des verwendeten Ricinusöls) aus solchem Waschwasser gewonnen. Das so erhaltene Produkt ist, wie nicht anders zu erwarten, stark braungefärbt und noch etwas kalkhaltig. Proben desselben stehen bei mir zur Verfügung. Nach dem Gesagten ist es mir unverständlich, wie Liechti u. Suida zu ihrem negativen Resultat gekommen sind und dürften sich somit auch ihre daraus gezogenen Schlüsse betreffend die Constitution des Türkischrothöls als irrige erweisen. F.

logen Säure (z. B. Sulforicinölsäure) zu betrachten und wirkt als **Beize**, indem es das Oel in vertheiltester Form an die Faser abgibt. Beim vorzüglichsten Verfahren werden die sulfoleïnsauren Salze durch Waschen möglichst wieder entfernt, wogegen bei einfacheren Methoden die Eigenschaft der Sulfoleïnsäure: mit Aluminiumhydrat unlösliche Salze zu bilden, gleichzeitig zur Fixation derselben benutzt werden. Die anerkannt bessere Wirksamkeit der Ricinusölmordants (entsprechend der bekannten leichteren Löslichkeit des Ricinusöles) beruht darauf, dass sich grössere Mengen von Ricinusöl in der entsprechenden Sulfosäure gelöst vorfinden und solches Türkischrothöl demnach eine verhältnissmässig grössere Menge Oel an die Faser abzugeben vermag, als die entsprechenden Produkte anderer Triglyceride. Darnach ist es verständlich, dass erst mit jenem Augenblicke die tiefgehende Umwälzung in der Türkischroth-Färberei, welche zum sogen. neuen Verfahren geführt hat, eintreten konnte, als die Fabrikationsbedingungen für das Produkt genügend hergestellt waren. Die Versuche von **Runge**, **Mercer** und **Greenwood** und von **Keyser** führten nicht zum Ziele, was nicht verwunderlich ist, angesichts des eingeschlagenen Weges, welcher zur Entwickelung von SO_2 führen musste. Ebenso wenig ist die schon in den 50er Jahren zur Fixation der Anilinfarben vielfach in Verwendung gelangte, bekannte Oel-Schwefelsäurebeize, oder die „Acide Sulfoleique“ aus Oelsäure hergestellt, wegbahnend gewesen, da derselben die Charakteristik des Türkischrothöles (vollständige Löslichkeit in Wasser bei einem bestimmten Gehalte an unverändertem Oele) vollständig mangelte.

L. Liechti und **W. Suida**[1]) haben inzwischen ihre früheren Angaben wesentlich geändert. Sie stellen jetzt folgende Reactionsgleichung für die Bildung des **Türkischrothöles** auf:

$$2C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 + 7H_2SO_4 + 8H_2O = C_{42}H_{82}O_{12}S + 4C_{18}H_{36}O_3 + 6H_2SO_4,$$

für die Behandlung der Oleïnsäure mit Schwefelsäure:

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{35}(O.SO_3H)O_2.$$

Müller-Jacobs tritt ihren verschiedenen Angaben entgegen und gibt folgende genaue Vorschriften: 1) **Reactionsmasse aus Triglyceriden der Oelsäurereihe**: 200 Grm. gut gereinigtes Mandelöl oder Rüböl werden in einer geräumigen Porzellanschale auf Eis gestellt, bis die Temperatur auf ungefähr $+6^0$ gesunken ist. Gleichzeitig werden 50 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,8205 bis 1,8210 spec. Gew. in einem verschlossenen Glaskölbchen ebenfalls in Eis abgekühlt und hierauf unter raschem Umrühren dem Oele schnell zugegeben. Die Temperatur steigt bei fortgesetztem Rühren langsam an. Sobald 46^0 erreicht sind, was im Verlaufe von 3 bis 4 Minuten der Fall sein wird, gibt man unverzüglich 400 Kubikcentim. eiskaltes Wasser, welches vorher abgemessen wurde, bei und setzt das Rühren noch so lange fort, bis das Gemisch sich zur dicken, schön weissen Emulsion vereinigt hat.

---

1) Mittheil. d. technolog. Gewerbemus. Wien 1884 S. 59.

Die Schale wird nun wieder auf Eis gestellt, worauf die Ausscheidung allmählich beginnt und in ungefähr 6 Stunden beendigt ist. Man bringt nun auf den Scheidetrichter und lässt die klare Unterlauge abfliessen. Nach weiteren 2 Stunden hat sich noch etwas klare wässerige Flüssigkeit abgeschieden, welche ebenfalls entfernt wird. Die ölige Substanz ist klar, nicht sehr dickflüssig, leicht löslich in Wasser und gibt, mit Alkalien neutralisirt, schön helle und haltbare Türkischrothöle. — 2) Reactionsmasse aus Oleïnsäure: 200 Grm. Oleïnsäure (frei von Stearinsäure) werden auf 1° abgekühlt und 60 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,8250 spec. Gew. ebenfalls stark gekühlt, direkt auf einmal zugegeben, rasch umgerührt und hierauf, sobald die Temperatur 46° erreicht hat, ohne Zeitverlust 400 Kubikcentim. eiskaltes Wasser eingerührt. Die Temperatur steigt noch schneller als bei den Oelen. Durch pünktliche Befolgung der Vorschrift wird indessen jegliche Schwefeldioxyd-Entwickelung vermieden. Das mit Wasser verdünnte Produkt bleibt flüssig, das Sulfosäuregemisch scheidet sich schon nach 1 Stunde klar ab und kann auf dem Scheidetrichter von der wässerigen Unterlauge getrennt werden. Es ist homogen, dünnflüssig und in Wasser leicht löslich. — 3) Reactionsmasse aus Ricinusöl: 200 Grm. Ricinusöl werden auf +8° abgekühlt und 30 Kubikcentim. Schwefelsäure von 1,8210 spec. Gew. auf 10° abgekühlt, langsam und tropfenweise zufliessen lassen. Hierauf wird noch so lange umgerührt, bis die Temperatur des Gemisches 38 bis 40° erreicht hat, und die Masse nun während 12 Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit wird eine kalte Lösung von 50 Grm. krystallisirter Soda in 400 Kubikcentim. Wasser langsam unter Umrühren zugesetzt, dann auf den Scheidetrichter gebracht und die Unterlauge nach 24 Stunden abgezogen.

Der Nachweis des unveränderten Oeles gelingt sehr leicht durch Auflösen der Reactionsmassen (aus Trioleïn) in ihrem 10- bis 12fachen Volumen an Alkohol. Während geringere Mengen Alkohol das Produkt ganz klar lösen und so zu Täuschungen Veranlassung geben, tritt unter diesem Verhältnisse Trübung ein, unter allmählicher Ausscheidung des Triglycerides innerhalb 3 bis 4 Tagen. Auch hier zeigt sich wieder deutlich der eigenthümliche lösende Einfluss der Sulfosäure. — Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass der Gehalt an unverändertem Triglycerid mit dem Alter des Türkischrothöles ohne sichtbare äussere Aenderung stetig abnimmt, wodurch sich die Löslichkeit desselben in Alkohol vergrössert. Die nämliche Spaltung findet aber auch häufig unter Mitwirkung eines Fermentes, welches unter dem Mikroskope grosse Aehnlichkeit mit den Saccharomyces cerevisiae aus obergährigem Biere zeigt, und dann in viel kürzerer Zeit statt. Es treten heftige Gährungserscheinungen unter Kohlensäureentwickelung ein, welche, namentlich im Hochsommer, oft bis zur Sprengung der Versandtfässer führen. Die Hefezellen vermehren sich rasch und färben das Oel dunkel. Es scheint, dass die schleimigen Stickstoff haltigen Bestandtheile in schlecht gereinigten Oelen hauptsächlich geeignet sind, die Gährung zu

begünstigen, da die Gährungserscheinungen in Oelen von bester Raffinirung ausbleiben. Türkischrothöle aus Castoröl, sowie solche Produkte, bei denen die Neutralisation mit Natron- oder Kalilauge erfolgte, sind ebenfalls weit widerstandsfähiger. Hohe Concentration des Oeles verzögert die Gährung, ebenso ein Zusatz von Carbolsäure oder Salicylsäure und Quecksilberchlorid hebt sie völlig auf. Wenn die Kohlensäureentwickelung beendigt ist, fängt das Oel an, sich zu klären, die Hefe begibt sich als dunkle, braunviolett gefärbte, gelatinöse Masse an dessen Oberfläche und kann leicht abgehoben werden. Nunmehr ist sämmtliches unverändertes Trioleïn zersetzt; das Produkt löst sich in Alkohol in jedem Verhältnisse klar auf und hat sein früheres Farbenspiel (Dichroismus) verloren, gibt aber weniger gute Beizerfolge.

H. Schmid[1]) ist gegen die rein physikalische Theorie der Wirkung des Türkischrothöles. Ricinusöl wurde mit Natronlauge verseift, aus der gewonnenen Seife die Ricinusölsäure mittels Salzsäure gefällt, gewaschen, in einem Gemische von Natron und Ammoniak bis zur Neutralisation gelöst und das so erhaltene Präparat an Stelle des gewöhnlichen Türkischrothöles beim Türkischrothfärbeverfahren angewendet (doppelte Einwirkung des Ricinates zunächst beim anfänglichen Beizen des Gewebes, worauf der Thonerdemordant folgte, dann beim späteren Ausfärben, allwo das Ricinoleat dem Färbebade zugegeben wurde). Das erhaltene Roth entsprach in jeder Beziehung, in Schönheit wie Solidität, dem auf gewöhnliche Weise erstellten Roth. Und doch war hierbei „fein vertheiltes Triglycerid" fern, welches Müller-Jacobs als Hauptbedingung der Erzeugung von Türkischroth hinstellte. — Der Chemismus der Reaction ist einfach: Bildung von ricinölsaurer Thonerde und schliessliche Bildung eines Doppellackes von ölsaurem und alizarinsaurem Aluminium. Dass letzterer eben solider und glänzender ist wie die von Fettsäure freien Verbindungen, ist auf die schon oft festgestellte Thatsache zurückzuführen, dass zusammengesetzteren Lacken grössere Beständigkeit und oft grössere Lebhaftigkeit zukommen wie einfachen; z. B. die Antimontanninlacke der Aminfarbstoffe, die Chrommagnesiumlacke gewisser Farbstoffe u. s. w. Ueberflüssig ist es, zum Verständnisse der Wirkungsweise des Oeles zu einer mechanischen Theorie seine Zuflucht zu nehmen, nach welcher das letztere wie ein blosser schützender Firniss, wie eine schwer durchdringliche Umhüllung auftritt. — Alb. Scheurer und H. Koechlin haben gefunden, dass die feine Emulsion der freien Oelsäure, wie dieselbe durch monatelanges Schütteln der letzteren mit Wasser erhalten wird, ein gleiches Türkischroth hervorbringen kann wie die Türkischrothöle des Handels. Müller-Jacobs bezweifelt dies und meint: „Man kann sich leicht durch den Versuch überzeugen, dass freie Oelsäure, selbst in feinster Vertheilung, nicht im Stande ist, Thonerdelösungen zu zersetzen, d. h. ein Aluminiumoleat zu bilden". Dies ist gar nicht behauptet worden. Bei Anwen-

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 346.

dung freier Oleïnsäure muss natürlich der Gang der Färberei geändert werden und würde man erstere z. B. auf schon fixirte Thonerdebeize einwirken lassen, wobei die Oleïnsäure angezogen wird und Aluminiumoleat bildet. Eine ähnliche Anziehung der Emulsion wird im Färbebade stattfinden. Der ganze Versuch bezweckt, zu zeigen, dass Oelsäure als wirksames Princip und Aluminiumoleat als Grundlage der Rotherzeugung auftritt. Es wird darum Niemandem einfallen, Emulsionen von freier Oelsäure oder Ricinölsäure an Stelle der handlicheren und bequemeren Form der heutigen löslichen Türkischrothöle in der Praxis anzuwenden.

Liechti und Suida[1]) machen ebenfalls einige Bemerkungen gegen Müller-Jacobs. Sie verwerfen ein Produkt, welches unverändertes Trioleïn enthält. (Es sind also weitere sorgfältige Versuche erforderlich, um die Türkischrothölfrage zu lösen.)

A. Müller[2]) versuchte das folgende abgekürzte Verfahren für Türkischrothfärberei. Einer klaren, gesättigten Lösung von Thonerdehydrat in 10procentigem Aethylamine wurden etwa 15 Proc. ebenfalls mit Aethylamin neutralisirtes Türkischrothöl beigegeben und die gut abgekochte und getrocknete Waare mit der klaren Beizflüssigkeit behandelt. Nach vollkommenem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur wurde im Alizarinbade wie gewohnt ausgefärbt und mit Seife geschönt, wobei ein äusserst lebhaftes und feuriges Roth zur Entwickelung gelangte. Die Verhältnisse können verschiedentlich verändert werden, so auch durch Zugabe einer geringen Menge von Zinnsalz zur alkalischen Thonerdelösung; in allen Fällen aber zeichnet sich die Farbe durch hohen Lüster und grosse Solidität aus. Wenn es gelingen sollte, derartige Ammoniake für den Grossbetrieb billig genug herzustellen, so würde diese Methode (die einzige, mittels welcher es möglich ist, Oel- und Thonerdebeizen in einer Operation zu geben) in Färbereien und Druckereien eines Erfolges sicher sein, um so eher, als unter Umständen auf eine Wiedergewinnung der angewendeten flüchtigen Basen durch geeignete Vorrichtungen (z. B. Durchleiten der Abzugsdämpfe durch Salzsäure haltiges Wasser) Bedacht genommen werden könnte. Eine längere Versuchsreihe, dahin zielend, die Fällung von Thonerde durch Ammoniak durch Zugabe bestimmter organischer Säuren (z. B. Weinsäure) zu verhindern, um die Lösung, mit Türkischrothöl und Ammoniak in geeigneten Mengen versetzt, zum Beizen zu benutzen, lieferte nur ungenügende Resultate, obgleich auch diesfalls die Fixation des Alizarins im Färbebade eine vollkommene war. Die Farbe liess sich nicht mit Türkischroth vergleichen, war matt und staubig.

E. Lauber[3]) stellte in der Voraussetzung, dass die sogen. rothen Punkte im Lichtrosa durch einen grossen Ueberschuss an Mordant

---

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 303 und 351.
2) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 220.
3) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 41.

bewirkt werden, durch vergleichende Versuche die geringste Menge von Mordant fest, welches eine gleiche Menge Alizarin bei gleicher Stärke zu befestigen im Stande ist, und fand, dass man die Menge erheblich vermindern konnte, ohne die Stärke des Lichtrosa nur im Mindesten zu beeinträchtigen; die rothen Punkte kamen seither nie wieder zum Vorscheine. Es gelingt auf diese Weise, mit Alizarin jeder Concentration und mit jeder beliebigen Verdickung das lichteste Rosa rein darzustellen. Der grosse Ueberschuss an Mordant ist unnöthig; man hat nur auf Folgendes Rücksicht zu nehmen: Der abgemessene Mordant wird erst in eine kleinere Menge Verdickung eingerührt, zu dieser Mischung der Rest der Verdickung nach und nach zugegeben und nun das Alizarin zugemischt. Nach dem Drucke lässt man vortheilhaft die Stücke einige Tage in einem warmen Raume (über der Druckmaschine) ruhen, wobei für tägliches zweimaliges Lüften durch Ueberziehen gesorgt wird; oder aber man nimmt die Stücke 3mal durch den Mather-Platt'schen Anilinschwarzkessel. Man erhält auf diese Weise nie ungleiche Waare, was man eben durch Zufügen so unnöthig grosser Mengen von Mordant vermeiden wollte.

A. Scheurer[1]) untersuchte die Anwendung des gasförmigen Chlores als Aetzmittel in der Druckerei. Mit Indigo gefärbte Gewebe werden trocken innerhalb 5 Minuten merklich gebleicht, feucht in $2^1/_2$ Minuten völlig entfärbt. Ein mit schwacher Natronlauge getränkter indigoblauer Stoffabschnitt wird dagegen in der Chloratmosphäre in 10 Sekunden vollständig entfärbt. Am besten eignet sich kaustisches Natron von 16 bis 17° B. In dieser Weise bewirkt man die kräftigste Oxydation, welche man auszuführen im Stande ist: kein Farbstoff widersteht derselben. Das Türkischroth wird in 20 Sekunden bis auf Gelb, in 50 Sekunden bis auf Weiss entfärbt. Das Anilinschwarz wird fast augenblicklich zerstört. Ein Gemisch von Anilinöl und Natronlauge, welches man auf Gewebe bringt und der Einwirkung des Chlores aussetzt, gibt auf der Stelle zur Bildung von intensiv schwarzen Chlor haltigen Verbindungen Anlass, während die Lösung eines Anilinsalzes unter denselben Umständen einen lebhaften chamoisgelben und sehr widerstandsfähigen Farbstoff erzeugt, welcher durch verlängertes Aussetzen in Chlor nicht zerstört wird. Bringt man hingegen auf diesen Farbstoff einen Tropfen Natronlauge und setzt wiederum dem Chlore aus, so findet an der betreffenden Stelle Entfärbung statt. Die unterchlorigsauren Salze bringen, selbst im concentrirten Zustande, auf Indigoblau keine rasche Aetzung hervor. Die freie unterchlorige Säure allen wirkt in Gegenwart von Natron in ähnlicher Weise wie das Chlor. Diese Säure kann sich jedoch in den beschriebenen Reactionen nicht in freiem Zustande entwickeln, da ja freies Alkali vorhanden. In der That zeigen die durch Chlor in Gegenwart von Natron entfärbten Küpenblauabschnitte nach der Zerstörung des Farbstoffes noch stark

1) Bullet. de Mulhouse 1884 S. 364; Dingl. polyt. Journ. 253 S. 208.

alkalische Reaction. Das zerstörende Mittel, welches ins Spiel tritt, ist wahrscheinlich Sauerstoff oder Hydroxyl OH, gebildet bei der Umwandlung von kaustischem Natron in Chlornatrium: $2NaOH + 2Cl = 2NaCl + 2OH$ bezieh. $2OH = H_2O + O$. — Durch das beschriebene Verfahren kann Aetzung von Küpenblau mit gleichzeitiger Thonerdebeizung ausgeführt werden, wenn man das Natron, gemischt mit Thonerdenatron, anwendet. Chromgelbätzung lässt sich jedoch nur auf Umwegen hervorbringen. Bleioxydnatron gibt nämlich unter dem Einflusse des Chlores braunes Bleisuperoxyd, welches ziemlich schwer in Bleichromat verwandelt werden kann. Fügt man hingegen zum Bleioxydnatron eine gewisse Menge eines Chromoxydsalzes, welches sich im ersteren löst und setzt dann der Einwirkung des Chlores aus, so entsteht auf der Stelle Bleichromat, welches innig mit der Faser verbunden bleibt. Unter denselben Umständen gibt Chromoxyd, in Natron gelöst, chromsaures Natron. Die letztere Reaction ähnelt der bekannten Umwandlung von Chromoxyd in chromsauren Kalk unter dem Einflusse des Chlorkalkes; aber sie weicht in so fern von letzterer ab, als das bei derselben ins Spiel tretende oxydirende Mittel ungleich heftiger wirkt und höchst wahrscheinlicher Weise nicht aus einem Hypochlorit besteht. Bromdämpfe geben in derselben Weise zur Aetzung Anlass wie gasförmiges Chlor; mit Joddämpfen hingegen gelangt man nur zu einer theilweisen Entfärbung.

Zum Drucken mit Indigo werden nach J. Bracewell (Amerik. P. 301 475) die Stoffe mit einer Lösung von Traubenzucker behandelt, dann wird ein Gemisch von Alkali und Indigo aufgedruckt und gedämpft.

Nach R. Holliday (Engl. P. 1883. Nr. 2486) wird die bei der Herstellung von Alizarin oder Naphtol aus den Sulfosäuren erhaltene Lösung von Alkalisulfit mit Schwefligsäure behandelt und dann zur Herstellung von Indigoküpe verwerthet.

R. Bourcart[1]) beschreibt die Indigofärberei und Druckerei von Schlieper und Baum in Elberfeld.

Die in der Indigoküpe gefärbten Leinwand-, Hanf- oder Baumwollgewebe werden nach dem Färben gewöhnlich einer Schönungsarbeit, dem sogen. Remontage oder Raffleurage unterworfen, d. h. man zieht sie durch die Lösung eines Anilinfarbstoffes und trocknet, indem man so dem Blau grössere Lebhaftigkeit und Stärke ertheilt. Am meisten wird hierzu das Pariserviolett angewendet. Dieses Schönungsverfahren ist nach Schmid[2]) in so fern verwerflich, als ja der betreffende Farbstoff nicht nur an und für sich unbeständiger Natur ist, sondern zudem durch nichts auf dem Stoffe fest gehalten wird. Gust. Delory in Rouen hat sich nun in Frankreich die Anwendung des Alizarins an Stelle der vergänglichen Anilinfarben paten-

---

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885 S. 55.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 474.

tiren lassen: Die indigoblau gefärbte Leinwand wird mittels essigsaurer Thonerde oder Thonerdenatron gebeizt, oxydirt, degummirt und in Alizarin unter Zusatz von Türkischrothöl breit ausgefärbt. Es braucht eine geringe Menge Alizarin, um eine bedeutende Wirkung auszuüben; das Blau nimmt einen leicht violetten Stich an, gewinnt aber durch das darüber gelagerte Alizarinroth ganz bedeutend an Stärke und an Beständigkeit gegenüber alkalischen Einflüssen. Dies ist für die blaue, für Haushaltungszwecke verwendete Leinwand von grosser Wichtigkeit. Das Delory'sche Blau hat in dieser Richtung einen bedeutenden Fortschritt in der Indigoblaufärberei verwirklicht und wird seine Marke, trotz des höheren Preises, dem gewöhnlichen Indigofabrikat bei weitem vorgezogen. Anstatt Alizarinroth zum Schönen anzuwenden, kann für dunklere Blau auch essigsaures Eisen oder ein Gemenge von essigsaurem Eisen und essigsaurer Thonerde als Beize befestigt und hierauf zum Ausfärben in Alizarin geschritten werden. Auch Chrom, in einer geeigneten Form als Beize aufgetragen, möchte zweckdienlich sein. Das angewendete Alizarin ist stets die reinste Blaustichmarke.

F. Goppelsröder[1]) machte bemerkenswerthe Versuche über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung der Indigoküpe. Um die alkalische Indigoküpe zu erhalten, mischt er z. B. fein gepulverten Indigo, also den in den Färbereien zu den Küpen verwendeten feuchten Indigobrei mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Aetzkali. Mit diesem Gemische füllt er zur Hälfte ein kupfernes Gefäss an, beispielsweise eines jener in den Fabriken dienenden Maassgefässe. Er füllt mit demselben Gemische eine poröse Thonzelle, wie sie zu den galvanischen Elementen verwendet wird, und stellt diesen porösen Thoncylinder in die Mitte des Kupfergefässes, welch letzteres mit dem negativen Pole der galvanischen Batterie oder der dynamoelektrischen Maschine verbunden wird, während in den Inhalt des porösen Gefässes ein als positiver Pol dienendes, grosses Platinblech getaucht werden kann, erwärmt gelinde und lässt den galvanischen Strom während 3 bis 4 Stunden durchgehen. Am negativen Pole, d. h. also im Kupfergefässe, zeigt sich starke Wasserstoffentwickelung und eine so grosse Schaumbildung, dass, wenn das Kupfergefäss mehr als bis zur Hälfte gefüllt wäre, dessen Inhalt überlaufen würde. Man bemerkt sehr bald den charakteristischen Geruch der Indigoküpe. Das Indigblau verwandelt sich in Indigweiss, welches sich in der alkalischen Flüssigkeit auflöst. Die erhaltene gelbgrüne Küpe überzieht sich an der Luft rasch mit den bekannten schimmernden Indigblauhäutchen. Mit dieser Küpe lässt sich Baumwollzeug ebenso schön indigblau, wie mit den verschiedenen schon längst bekannten Indigoküpen färben. Am positiven Pole findet ebenfalls Gasentwickelung und Schaumbildung statt; doch sind dieselben nur gering. Statt zuerst die vollständig fertige Küpe zu bereiten und nachher darin zu färben, kann man mit dem Eintauchen des

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 466; 253 S. *245 und 381.

Baumwollzeugs schon beginnen, wenn der galvanische Strom nur erst kurze Zeit durch das Gemisch von Alkalilösung und Indigo gegangen ist und sich erst eine kleine Menge von Indigblau in Indigweiss umgewandelt hat. Man kann somit die Bildung der Küpe und das Färben gleichzeitig ausführen. Die Hydrogenation des Indigoblau bezieh. die Herstellung der Küpe lässt sich schon in der Kälte bewirken. Die Operation ist so einfach, dass sie auch im Grossen ausgeführt werden kann.

Goppelsröder mischt ferner den äusserst fein geriebenen Indigbrei mit der Lösung des Aetzkalis oder des Aetzkalkes und zwar in den in den Fabriken zur Herstellung der Indigküpen üblichen Verhältnissen. Mit dem Gemische tränkt er das Zeug, welches blau gefärbt werden soll. Dann legt er dasselbe auf eine Metallplatte oder ein Metallblech, welche die eine Elektrode bilden, und bedeckt es mit einer zweiten Metallplatte oder einem zweiten Metallbleche, welche als zweite Elektrode dienen. Sobald der Strom hindurchgeht, wird das Indigblau zu Indigweiss hydrogenirt, so dass sich die Küpe bildet, was man schon äusserlich an dem Kupferindigglanze und an dem Küpengeruche erkennt. Setzt man schliesslich das Zeug der Einwirkung der Luft aus, so ist dasselbe, auch nach tüchtigem Waschen, solid indigblau gefärbt. — Zur etwaigen praktischen Anwendung brauchte man bloss das mit dem Gemische von Indigbrei und Aetzalkali oder Aetzkalklösung getränkte Zeug z. B. zwischen zwei Metallcylindern hindurchgehen zu lassen, von welchen der eine die positive und der andere die negative Elektrode bildet, dann das Zeug der Einwirkung der Luft auszusetzen, wodurch die Deshydrogenation des Indigweiss, die Regeneration des Indigblau in Gegenwart der Textilfaser stattfinden würde. Das Zeug würde nach tüchtigem Waschen solid blau gefärbt sein. An einzelnen Stellen des auf solche Weise blau gefärbten Zeuges könnte man mit Leichtigkeit, ebenfalls auf elektrochemischem Wege, weisse Aetzungen und selbst neue Färbungen hervorbringen. Umgekehrt könnte man das Zeug vor der elektrochemischen Behandlung an gewissen Stellen mit Reserven für Weiss oder verschiedene Färbungen bedrucken.

Zum Aetzen von Türkischroth und Indigblau hatte er früher als Elektrolyten die Lösungen von Nitraten oder Chlorüren angewendet, welche durch die Wirkungen des Stromes das Blau und Roth am positiven Pole ätzen. Er verstärkte die Wirkung, indem er die Lösungen mit Schwefelsäure ansäuerte. Er hatte auch sehr schöne Aetzungen mit dem angesäuerten Gemische von Kochsalz und Salpeter ausgeführt (vgl. J. 1882. 969). Bei diesen mit Hilfe der Elektrolyse von Lösungen der Nitrate oder Chlorüre bewirkten Aetzungen werden an der positiven Elektrode Salpetersäure oder Chlor frei, welche den rothen oder blauen Farbstoff angreifen und denselben in weisse Produkte verwandeln, so dass die rothe oder blaue Färbung des Zeuges verschwindet. Wendet man zum Tränken des rothen oder blauen Zeuges nicht angesäuerte Lösungen von Salpeter oder Kochsalz an, so werden

am negativen Pole Aetzkali oder Aetznatron gebildet. Fügt man aber zu der Lösung des Kochsalzes noch Aetzkali oder Aetznatron, so ist die Wirkung des am positiven Pole sich entwickelnden Chlores stärker. Dasselbe beobachtet man, wenn man die Lösung des Salpeters alkalisch macht. Tränkt man türkischrothes oder indigblaues Zeug mit einer Lösung von Salpeter oder Kochsalz, welche mit Aetzalkali versetzt war, legt es auf ein die negative Elektrode bildendes Platinblech und berührt es auf seiner oberen Fläche mit einem Platinstifte oder mit einem Platinbleche, welche die positive Elektrode bilden, so werden beide Farben geätzt. Nebenstehend ist eine der sehr einfachen Einrichtungen abgebildet, welche zu obigen Versuchen gedient haben. Auf einer Kautschukplatte *A* (Fig. 305) liegt ein die negative Elektrode bildendes Platinblech *B* und auf diesem befindet sich das rothe oder blaue Zeug *C*, auf dem man die Aetzung bewirken will und welches in die Lösung des Elektrolyten eingetaucht worden ist. Zwischen das Zeugmuster und die negative Elektrode kann man eine 8- bis 16fache ebenfalls getränkte Unterlage weissen Zeuges einschalten. Auf dem rothen oder blauen Zeugmuster liegt das die positive Elektrode bildende Platinblech *D*. Um die nicht vom Platinbleche *D* bedeckten Theile des Zeugmusters vor der Wirkung der an der positiven Elektrode entwickelten Gase zu schützen, kann man die zwei Glasplättchen *E* auflegen.

Fig. 305.

H. Schmid[1]) bespricht die Fixation des Persulfocyans, $C_3HN_3S_3$, in der Druckerei (vgl. S. 612). Prochoroff in Moskau fand, dass das Persulfocyan als Farbstoff dienen kann und hat in Deutschland ein Patent angemeldet[2]) auf die industrielle Darstellung dieser Verbindung, welcher der Namen „Kanarin“ beigelegt wurde. Zu diesem Zwecke soll Rhodankalium, KCNS, in Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure durch chlorsaures Kalium oxydirt werden. Brom wirkt im gleichen Sinne. Die Ausbeute an Farbstoff beträgt 40 Proc. des verwendeten Rhodansalzes. Das Kanarin stellt ein orangegelbes, ziemlich dichtes Pulver dar, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in concentrirter Schwefelsäure und in kaustischen Laugen. Prochoroff spricht von der Anwendung der alkalischen Lösungen zum Färben der Wolle. Die hervorragende Beständigkeit des Persulfocyans sowie seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Reagentien luden dazu ein, dasselbe für den Indienne-Druck als gelbe Farbe nutzbar zu machen, und schien hierzu der richtige Weg der der Erzeugung dieser Verbindung auf der Faser selbst, auf welcher sie, dank ihrer Unlöslichkeit, fest haften musste. Man mischt

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 41; 253 S. 130.

2) Patentanmeldung P. 1551 v. 9. April 1883: Verfahren zur Herstellung eines gelben Farbstoffes aus Rhodanwasserstoffsäure von der Prochoroff'schen Dreibergen-Manufactur in Moskau (vgl. auch Monit. scientif. 1883 S. 558).

280 Th.	Verdickungsmittel (z. B. Stärkekleister),
5 bis 15	Vanadiumchlorürlösung,
100	krystallisirtes Aluminiumrhodanat,
100	chlorsaure Thonerde 24° B.

Die chlorsaure Thonerde stellt man dar durch Mischen einer Lösung von 7900 Grm. krystallisirtem chlorsaurem Baryum in 8 Liter heissem Wasser mit einer Lösung von 5280 Grm. krystallisirter schwefelsaurer Thonerde in 5,5 Liter heissem Wasser und Filtriren; die Vanadiumlösung durch Lösen von 20 Grm. Ammonmetavanadat des Handels in 100 Grm. Salzsäure und 200 Grm. Wasser und Reduciren der Lösung mittels 30 Kubikcentim. käuflichem Natriumbisulfit. Man erwärmt bis zur Blaufärbung und vollständigen Lösung und verdünnt auf 20 Liter. 1 Liter dieser Lösung enthält also 1 Grm. Ammonvanadat (entsprechend nicht ganz 0,5 Grm. metallischem Vanadium); sie ist dieselbe, welche für Anilinschwarzfarben Verwendung findet. — Das neue Applicationsgelb entwickelt sich in der warmen Hänge (in den Oxydationskammern für Anilinschwarz) mit derselben Leichtigkeit wie Anilinschwarz, zu welchem es ein wahres Seitenstück bildet. Ohne jene geringe Menge von Vanadium in der Farbe würde keine Gelbbildung eintreten; aber es genügt, die Vanadium freie Farbe auf Zeug aufzudrucken, welches mit einer Lösung von nur 1,5 Grm. metallischem Vanadium in 1 Liter präparirt worden war, um die Reaction zu bewerkstelligen. Vanadium bildet hierbei (nach Rosenstiehl) chlorsaures Salz, das am leichtesten zersetzbare aller Chlorate, welches also bei der niedrigsten Temperaturerhöhung jene unter $HClO_3$ stehenden Chloroxydationsprodukte abgibt, unter deren Einfluss Rhodanwasserstoffsäure Persulfocyan bildet. Anstatt 12- bis 24stündigem Hängen führt einmaliges Durchnehmen durch den Mather u. Platt'schen continuirlichen Anilinschwarzkessel ungleich rascher zum Ziele (80 bis 90°). Man erhält in allen Fällen lebhafte und satte Färbungen ohne Schwächung der Faser. Ein Degummiren in Kreide mag zweckmässig der Oxydation folgen; Seifen bildet den Schluss der Operationen. — Das neue Gelb zeigt eine grosse Beständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen; weder die concentrirten Alkalien, noch die Säuren — nicht einmal concentrirte Salpetersäure — zerstören es, oder lösen es von der Faser ab (in Salpetersäure wird es nur auf einen helleren Ton herabgestimmt). Am empfindlichsten ist es gegenüber Chlorkalk. Kochende Seifenbäder lassen es unverändert. Luft und Licht schwächen es nur langsam. Die gelbe Farbe besitzt ausserdem die merkwürdige Eigenschaft, den aminartig constituirten Anilinfarbstoffen gegenüber die Rolle einer Beize spielen zu können, indem sie beim Färben Methylenblau, Anilingrün, Roth, Violett u. s. w. anzieht und lebhafte Töne hervorbringt, welche mässigem Seifen widerstehen. Diese Farbstoffanziehung ist nicht etwa auf Rechnung des Schwefels zu schieben, welcher sich neben Persulfocyan in der Farbe hätte bilden können und welcher ja nach Lauth ebenfalls Anilinfarben fixirt; wenigstens „zogen“ beim Färben mit Schwefelkohlenstoff ent-

schwefelte Muster ebenso gut wie im nicht behandelten Zustande. Ebenso wenig trägt Oxycellulose Schuld daran, für deren Bildung, wie man voraussetzen könnte, in der Farbe die nöthigen Elemente vorhanden wären; denn erstlich sind die bedruckten Stellen nicht im mindesten angegriffen und dann ertragen sie nach dem Färben das Seifen, was bekanntlich bei den Oxycellulose-Farblacken nicht der Fall ist. — Zu einer allgemeineren Verwendung in mehrfarbigen Dampfartikeln müsste diese Farbe in eine eigentliche Dampffarbe umgewandelt werden; so, wie sie angegeben, ist und bleibt sie Oxydationsfarbe, welche Vereinigung mit Dampffarben nicht ohne Schwächung des Gewebes ertrüge. — Auf Wolle entwickelt die beschriebene Farbmischung weder beim Hängen, noch beim Dämpfen Gelb, was sich aus dem ausserordentlich reducirenden Charakter dieses Textilstoffes leicht erklärt. — Man hat jüngst die Meinung ausgesprochen, dass die reservirende Wirkung der Sulfocyanide als Schutzpapp unter Anilinschwarz auf der Bildung jenes Stoffes beruhe. Wie aus obigen Versuchen hervorgeht, ist dem nicht so; das „Weiss" wäre ja unmöglich. Uebrigens bemerkt er, dass die Schwefelcyanwasserstoffsäure bedeutende Mengen von Chlor oder chlorigen Produkten verschlucken kann, ehe Bildung von Persulfocyan stattfindet. Um das fertige Persulfocyan des Handels, d. h. das Kanarin, in der Färberei zu verwenden, verfahren Prochoroff und O. Miller in folgender Weise: Man löst 1 Th. Kanarin in 1 Th. Aetzkali und 20 Th. Wasser unter Erwärmen, gibt zur erhaltenen braunen Lösung noch 7 bis 10 Proc. Seife und lässt zum Gebrauche erkalten. Kalk oder Magnesia haltiges Wasser ist zu vermeiden, da diese Basen den Farbstoff fällen. Ebenso kann Natron an Stelle von Kali zum Lösen nicht verwendet werden, da die Natriumverbindungen des Kanarins in der Kälte unlöslich sind. Zu langes Erhitzen mit Kali würde eine Zersetzung des Farbstoffes zur Folge haben. Beim Färben werden nun die Stücke in einer Rollenkufe durch die kalte Kanarinlösung gezogen (80 Liter Wasser gemischt mit 60 Liter obiger Kanarinlösung), ausgepresst und im aufgerollten Zustande einige Stunden liegen gelassen. Dann wäscht und seift man. Die Art und Weise dieser Fixation erinnert also z. B an diejenige des Rocou. Hor. Köchlin hat das Verfahren von Prochoroff und Miller zur Auflösung des Kanarins verbessert. Er bringt in 1 Liter Wasser 100 Grm. Kanarin und 100 Grm. Borax und kocht. In der Wärme können nämlich auch Lösungen des Kanarins in Natron angewendet werden. Das Färben geschieht alsdann ähnlich der Alizarinfärberei, indem man die Temperatur allmählich erhöht. Verdickt man die Lösung des Kanarins in Borax, druckt auf und dämpft, so kann man ein reines Gelb erhalten. — Die mit Kanarin gefärbten Gewebe sind ausgezeichnet durch ihre grosse Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Seife und es möchte daher diesem neuen Farbstoffe in Hinsicht auf die Wohlfeilheit und Einfachheit seiner Anwendung eine gewisse Zukunft bevorstehen. Dabei möchte die Eigenschaft des Kanarins, den basischen Anilinfarbstoffen gegenüber als Beize zu wirken, ebenfalls

ins Gewicht fallen. H. Köchlin hat durch Auffärben von Methylenblau, Malachitgrün, Pariserviolett auf Kanarin ebenfalls Farben erhalten, welche warmer Seifenlösung widerstanden.

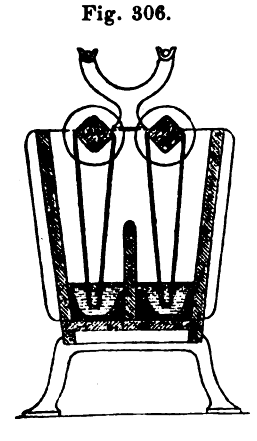
O. Breuer[1]) beschreibt ein seit lange in Lyon angewendetes Verfahren, um aus Seide und Baumwolle gemischte Gewebe in zwei verschiedenen Farben zu färben. Zu diesem Behufe wird zuerst die Seide gefärbt, unter solchen Umständen, dass die Baumwolle keinen Farbstoff anzieht; hierauf färbt man die Baumwolle, ohne die Färbung der Seide zu verändern. Es gelingt dies mit Hilfe eines Tanninbades zwischen den beiden Färbeoperationen und will man z. B. die Seide des Musters rosa, die Baumwolle grün färben, so verfährt man auf folgende Weise: Es ist die Seide, welche stets zuerst gefärbt wird und verwendet man hierzu die echtesten, der Seife am besten widerstehenden Farbstoffe. Gewöhnlich sind dies in Weingeist lösliche Produkte. Man färbt die Seide in der Wärme und in Gegenwart von Seife; es eignet sich als solche ein Seifenbad. welches schon zum Entschälen der Seide gedient hat und das man mit etwas Essigsäure versetzt. Ohne diese Maassregel zieht die Seide den Farbstoff schlecht. Nach dem Färben wäscht man gründlich; sollte sich die Baumwolle leicht gefärbt haben, so genügt äusserst schwaches Chloren zu ihrer Reinigung. Man geht nun zum Beizen in Gerbsäure über, welches den wichtigsten Theil des Verfahrens ausmacht. Man löst 8 Proc. des Gewichtes der Stücke an reinem Tannin in Wasser, führt das Stück (gewöhnlich 2,5 bis 3 Kilogrm. schwer) in das Bad ein, zieht es darin während 12 Stunden herum, führt aus und trocknet, ohne zu waschen. Nach dem Trocknen fixirt man in Brechweinstein, 150 Grm. auf das Stück, während $2^1/_2$ bis 3 Stunden und in der Kälte. Hierauf reinigt man in Wasser. Das Färben der Baumwolle geschieht in der Kälte mit möglichster Beförderung und unter Anwendung einer genügenden Menge Farbstoffes, zu welchem man etwas Essigsäure gibt. Die Operation soll nicht mehr wie $1^1/_2$ Stunde in Anspruch nehmen, um die Seide möglichst zu schonen, welche sich in diesem Bade nicht färben darf. Dem Färben folgt Waschen. Man bereitet ein ziemlich concentrirtes Seifenbad, durch welches man das Stück während 10 bis 15 Minuten nimmt, um die Missfarbe zum Verschwinden zu bringen, welche die Seide im Farbbade der Baumwolle hat annehmen können. Nöthigenfalls seift man ein zweites Mal und wäscht. Zur Rosafärbung verwendet man am besten Rose Bengale oder spritlösliches Eosin, zum Grünfärben Vert brillant. — Mittels dieses Verfahrens lassen sich schöne Wirkungen und die verschiedensten Färbungen hervorbringen, welche man nach Belieben variiren kann. Die Vortheile dieses Färbeverfahrens im Vergleiche zum alten, auf dem Verweben von zuvor gefärbter Kette und Einschlag gegründeten Verfahren bestehen in der Verminderung der Handarbeit und in der Unabhängigkeit, welche es dem Fabrikanten gegenüber der so schnell ändernden Mode gewährt. Es

1) Bullet. de Mulhouse 1884 S. 65.

stellt ihn sicher vor der Entwerthung seiner Waare, indem er von letzterer je nur so viel dem Färben unterzieht, als von seiner Kundschaft verlangt wird.

A. Renard[1]) beschreibt eingehend ein Verfahren zur Entwickelung von Anilinschwarz auf der Baumwollfaser ohne Zuzug der Wärme. Gewöhnlich wird die Anilinschwarz-Strangfärberei in der Weise ausgeführt, dass man die Stränge zuerst in das Bad der nöthigen Stoffe Anilin, Salzsäure, Schwefelsäure und Kaliumbichromat bei gewöhnlicher Temperatur einführt, herumzieht und, wenn die Farbe sich zu entwickeln beginnt, auf 50 bis 60° (und höher) erwärmt. Auf 50 Kilogrm. Baumwolle nimmt man beispielsweise 800 Liter Wasser, 5 Kilogrm. Anilinöl, 20 Kilogrm. Salzsäure von 21° B. und 7 Kilogrm. doppelt chromsaures Kalium. Die Arbeit nimmt zwischen 1 bis 3 Stunden in Anspruch und wird um so schneller beendigt sein, je concentrirter und säurereicher das Bad ist. Unnöthig ist darauf hinzuweisen, dass obige Bedingungen und Verhältnisse der Abänderung fähig sind und sozusagen von einem Geschäfte zum andern wechseln. Die anzuwendenden Chemikalien sind dieselben wie beim gewöhnlichen Verfahren; hingegen wird bei ihrem gegenseitigen Mengenverhältnisse eine bedeutende Aenderung nöthig. Renard und Henry empfehlen als die günstigsten Verhältnisse die folgenden. Auf 400 Kilogrm. Baumwolle:

Salzsäure, 21° B.	16 bis 20 Kilogrm.
Schwefelsäure, 66° B. . . .	20
Anilinöl	8 bis 10
Kaliumbichromat	14 bis 20
Eisenvitriol	10


Fig. 306.

Die angewendete Wassermenge ist eine ungleich geringere wie beim alten Verfahren, da ja die Reaction in einem verhältnissmässig beschränkten Zeitraume und ohne Unterstützung durch die Wärme vor sich gehen muss; aus diesem Grunde ist auch die Form der Färbekufen eine besondere. Die letzteren, von Tulpin in Rouen construirt, sind 2 Meter lang und bestehen, wie Fig. 306 zeigt, aus zwei Abtheilungen von paraboïdaler Form, welche derartig ausgeführt sind, dass sie die kleinst mögliche Flüssigkeitsmenge aufnehmen können, ohne, dank ihrer Tiefe, der leichten Bewegung ihrer Stränge hinderlich zu sein. Zu diesem Behufe ist über jeder Abtheilung eine viereckige Spule angebracht, deren jede 5 Kilogrm. Baumwolle aufnehmen kann. Gewöhnlich werden mehrere solcher Kufen, eine an die andere anstossend, aufgestellt, so dass alle Spulen

1) Vgl. A. Renard: Traité des matières colorantes, du blanchiment et de la teinture du coton. (Paris 1883. J. Baudry.)

auf einmal durch eine Kette ohne Ende in Drehung versetzt werden können. Ueber jeder Kufe befindet sich ein Halter, dazu bestimmt, die Spulen nach beendeter Färbung in Empfang zu nehmen. Damit sich während der Arbeit die Fäden nicht in einander verwirren, werden die Spulen abwechselnd in einem und anderem Sinne gedreht. — Diese Einrichtung gestattet eine bedeutende Ersparniss an Handarbeit, verhindert die unmittelbare Berührung der Hände der Arbeiter mit der Chromsäure haltigen Flüssigkeit und bringt in Folge der regelmässigen Bewegung, welche den Strängen ertheilt wird, eine gleichmässige Oxydation hervor. Von der nöthig werdenden Aenderung der quantitativen Verhältnisse der Droguen wird das Anilin allein nicht berührt; seine Menge hängt wie immer von der Schönheit und Solidität ab, welche man dem Schwarz zu ertheilen wünscht. Anstatt als Säure Salzsäure allein anzuwenden, welche beim Verfahren in der Wärme sehr gute Resultate liefern mag, ist es hier gerathen, gleichzeitig eine gewisse Menge Schwefelsäure einzuführen. In Bezug auf den hervorgebrachten Ton ist das Gemenge der beiden Säuren ebenfalls vorzuziehen. In der That gibt Salzsäure allein bläuliches, Schwefelsäure allein röthliches Schwarz, während die beiden Säuren vereinigt eine dem absoluten Schwarz sich am meisten nähernde Färbung erzeugen (was schon J. Persoz angegeben). Die Menge des Kaliumbichromates muss vermehrt werden, da die Einwirkung der Chromsäure in der Kälte schwächer ist wie bei 50 bis 60°, der beim gewöhnlichen Verfahren inne gehaltenen Temperatur. Die Anwesenheit des Eisenvitriols ist nicht unbedingt nothwendig; doch wird die Solidität des Schwarz hierdurch erhöht und steht diese Thatsache übrigens im Einklange mit den Beobachtungen von Gebr. Köchlin, welche die Anwendung dieses Salzes gerathen haben, um Anilinschwarz unvergrünbar zu machen [1]). — Bei der Ausführung mischt man das Anilin mit der wenigstens mit ihrem Volumen Wasser verdünnten Salzsäure, um Auskrystallisiren des Anilinsalzes zu verhüten; dann fügt man die ebenfalls verdünnte Schwefelsäure zu und endlich den zuvor aufgelösten Eisenvitriol. Andererseits löst man das Chromat in einer genügenden Menge Wasser auf. Man bringt die Stränge im abgekochten, gewaschenen und ausgerungenen Zustande auf die Stäbe, dann, nachdem man die nöthige Menge Wasser in die Kufe gegeben, fügt man ungefähr die Hälfte der erwähnten Lösungen zu und führt die Stränge in die Flotte ein, indem man sie darin ungefähr 1 bis 1$^1/_2$ Stunden drehen lässt. Hierauf zieht man die Waare, welche schon eine schwarze Färbung angenommen hat, heraus, gibt die andere Hälfte der Lösungen zu und fährt mit dem Färben fort bis zur Erhaltung des gewünschten Tones, z. B. noch 1 bis 1$^1/_2$ Stunden. Die Dauer der ganzen Behandlung beträgt demnach ungefähr 2$^1/_2$ Stunden. Bei ihrem Eintritte ins Bad nehmen die Stränge eine grünliche Färbung

1) Renard vergisst, wie H. Schmid in Dingl. polyt. Journ. 251 S. 427 bemerkt, dass die Eisenverbindung nur bei höherer Temperatur in diesem letzteren Sinne wirkt, bei 75 bis 80°.

an, dann werden sie dunkelgrün, blau und endlich schwarz. Das Bad befolgt einen ähnlichen Gang; im Anfange ist es grün, dann wird es je länger, je dunkler und ist trübe, wenn die Färbung beendigt ist. Unterdessen entwickelt sich ein stechender Geruch, dem Ameisenaldehyd ähnlich (vielmehr Chinongeruch). Man wäscht die gefärbte Waare und seift kochend mit 5 Grm. Seife in 1 Liter unter Zugabe von ungefähr 2 Proc. kohlensaurem Natron. Die Seife allein gäbe in der That ein violettes oder röthliches Schwarz; Natriumcarbonat zieht die Färbung ins Bläuliche, macht aber die Baumwolle hart; deshalb wendet man am besten ein Gemenge beider an, wobei Blaustich des Schwarz und Weichheit der Faser erzielt werden. Man könnte zwar ebenfalls ein Bad von mit kohlensaurem Alkali emulsionirtem Tournantöl anwenden, aber dasselbe ertheilt der Baumwolle einen unangenehmen Geruch. — Die so erhaltenen Schwarz sind im Allgemeinen von genügender Echtheit für alle Anwendungen, unveränderlich an der Luft und vergrünen nicht merklich, selbst unter dem Einflusse von verdünnten Lösungen von Schwefligsäure. Wollte man durchaus unvergrünbare Anilinschwarz haben, so müsste man auf sie das Verfahren der „Ueberoxydation" nach Gebr. Köchlin anwenden. Die bläulichen und bronzefarbenen Schwarz können auf ähnliche Weise wie die beschriebenen hervorgebracht werden; nur verringert man die Mengen der Droguen und verkürzt die Dauer des Färbens. Die gewaschene und getrocknete, nicht geseifte Baumwolle zeigt dann eine röthlich braune Färbung, welche man mit „Bronze" bezeichnet; durch Einwirkung der Alkalien schlägt sie in Blau um und vergrünt sehr leicht unter dem Einflusse der Säuren. Seift man hingegen kochend nach dem Waschen, so nimmt die Waare eine violette Färbung an, welche man durch Zusatz von kohlensaurem Natron leicht in reines Blau ziehen kann.

Nach J. Jagenburg und C. Leverkus[1]) wird für den Baumwolldruck das pastenförmige Alizarin oder Nitroalizarin oder Alizarinblau mittels Filterpressen oder hydraulischen Pressen bis zu einem Trockengehalte von 40 bis 50 Proc. ausgedrückt und dann im Trockenkasten vollends getrocknet, indem man schliesslich auf 130 bis 140° erhitzt. Das so erhaltene Farbpulver wird mit 4 Th. Oel oder einem anderen geeigneten Fettstoffe in einer Farbmühle gemahlen und so in eine lockere Paste von 20 Proc. Farbgehalt übergeführt. Endlich wird die letztere noch behufs gleichmässiger Mengung durch eine Matter'sche Siebmaschine (S. 1111) geschickt und ist dann für die Anwendung in der Druckerei fertig. Eine Farbe für Roth wäre folgendermaassen zusammenzusetzen. Verdickungsmittel: 6 Kilogrm. Stärke, 6 Kilogrm. Mehl, 60 Liter Wasser, 10 Liter Essigsäure von 8°. Farbe: 2750 Grm. Verdickungsmittel, 470 Grm. obiges 20procentiges sogen. Fettaliz[illegible]. Chlorzinn von 24°, 548 Grm. essigsaure Thonerde [illegible]m. essigsauren Kalk von 17°. Die essigsaure

[1]) [illegible]rn. 254 S. 224.

Thonerde kann durch rhodanwasserstoffsaure ersetzt werden. Die anderen Farben des Alizarins, ebenso diejenigen des Nitroalizarins und Alizarinblau werden entsprechend zusammengesetzt. Ein längere Zeit fortgesetzter Gebrauch in der Fabrik Rydboholm-Bolay in Rydboholm (Schweden) hat gezeigt, dass der Farbstoff unter der neuen Form besser ausgibt und trotz der scheinbaren Umständlichkeit seiner Behandlung eine bemerkenswerthe Ersparniss gestattet. Die mit dem „präparirten Alizarin“ hergestellten Farben halten sich leichter, geben stets reines Roth, wenn man sie mit Bronzerakeln und verzinnten Farbkasten druckt und widerstehen der Chrombehandlung besser. Die erhaltenen Töne zeigen ferner grösseren Glanz und Beständigkeit und das dem Drucke vorausgehende Oelen der Stücke fällt weg. — Der Vorschlag, Alizarin vor dem Gebrauche mit Fettstoffen zu mischen, ist nicht neu. Schon vor etwa 10 Jahren hat R. Forster in Augsburg das zum Färben bestimmte Alizarin in fettsaurem Alkali gelöst, dann durch Säure gefällt und so eine innige Mischung von Farbstoff und Fettsäure erhalten, welche beim Färben gute Erfolge lieferte.

Nach dem engl. Patente 1883. Nr. 5730 von J. C. Mewburn[1]) wird die Waare mit der warmen Lösung des Salzes eines Paradiamins (Paraphenylendiamin) getränkt und dann dem gewöhnlichen Oxydationsprocesse unterworfen, welcher für Anilinschwarz angewendet wird (Einwirkung von Alkalichlorat in Gegenwart von Vanadium oder von Kaliumbichromat). Die erhaltenen Töne wechseln von Zimmtbraun bis zu ganz dunklem Braun.

Nach E. Roussel[2]) ist das Roccellin, der durch Diazotirung von Naphtylaminsulfosäure und Paarung mit β-Naphtol hergestellte Farbstoff einer der echtesten der Azoreihe. Vor allem, wie aus seiner Benennung hervorgeht, dazu bestimmt, die Orseille (Roccella tinctoria) zu ersetzen, lässt er sich jedoch auch in gewissen Fällen für rothe und karmoisinrothe Töne an Stelle von Cochenille und Krapp verwenden. Auf der vegetabilischen Faser konnte das Roccellin bis zur Stunde noch nicht fixirt werden. Das Färben der Seide, wofür es in grossen Mengen verwendet wird, geschieht wie gewöhnlich unter Zuzug von Seife und Säure und Schönen in Schwefelsäure. Die Anwendung in der Wollfärberei stiess im Anfange auf Schwierigkeiten; in Folge der ausserordentlichen Verwandtschaft des Roccellins zur Wolle zieht diese Faser den Farbstoff mit derartiger Begierde an, dass man, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaassregeln trifft, ungleichmässige Färbung bekommt. Roussel verfährt folgendermaassen: Man säuert das Bad leicht mit Salzsäure an, erwärmt es auf 50° und lässt die Wolle 15 bis 30 Minuten darin verweilen; dann erst gibt man das Roccellin nach und nach zu und steigert die Temperatur allmählich in einer halben Stunde bis auf 90°; hierbei belässt man sie eine weitere halbe Stunde. Unter

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 442.
2) Monit. de la teint. 1883 S. 271; Dingl. polyt. Journ. 251 S. 321.

diesen Bedingungen fallen die Färbungen ganz gleichmässig aus. Durch Zugabe von Chrysoïn erhält man eine Farbe, welche vortheilhaft das Krapproth ersetzen kann, und glaubt Roussel, dass dieser Ersatz zum Färben der rothen Militärhosen vorgenommen zu werden verdiente, wobei eine Ersparniss von 50 Proc. zu erzielen wäre. Tintenflecken wären auf dem so gefärbten Tuch leicht durch Oxalsäure zu entfernen. Andere Töne werden aufgefärbt durch Mischungen von Roccellin mit Indigkarmin, Chrysoïn, Orange, Naphtolgelb u. dergl. Den Indigkarmin setzt man erst gegen das Ende der Operation zu, unter gleichzeitiger Beigabe von Schwefelsäure und Glaubersalz. Diese Färbungen sind an der Luft fast ebenso beständig wie Cochenille und ungleich beständiger wie Orseille. Cochenille und Orseille ändern ihre Farbe ins Gelbe durch Säuren und ins Violettrothe durch Alkalien, während das Roccellin unter dem Einflusse dieser Reagentien nichts von der Frische seiner Tönung einbüsst. Der Herstellungspreis der Roccellinfärbungen steht 80 Proc. niedriger als derjenige der mit Hilfe der Cochenille erzeugten, bezieh. 40 Proc. niedriger als derjenige der von der Orseille sich ableitenden Töne. Seit dem Erscheinen des Roccellins hat sich der Verbrauch der Orseille bedeutend vermindert. Hierzu hat übrigens auch die Einführung des Säurefuchsins das ihrige beigetragen [1]).

Das Auramin (S. 531) ist der erste künstliche gelbe Farbstoff, welcher sich auf der Pflanzenfaser in der Art der basischen Anilinfarbstoffe durch Gerbsäure fixiren lässt. Nach C. Köchlin [2]) wird eine Dampffarbe aus Auramin, dem gleichen Gewichte Weinsäure und dem 6fachen Gewichte Tannin zusammengesetzt. Wird diese Farbe auf gewöhnliches, statt mit Zinn präparirtes Gewebe gedruckt, so wird nach dem Dämpfen die Befestigung durch die übliche Brechweinsteinbehandlung vervollständigt. Es widersteht alsdann das Gelb dem Seifen. Der Ton des ersteren wechselt vom Goldgelb bis zum reinen Schwefel- oder Citronengelb, je nach der Menge des Farbstoffes. Das Auramin fixirt sich ebenfalls auf Wolle und gibt auf derselben Töne von unerreichter

1) Im Jahre 1877 hat Frankreich 2 324 254 Kilogrm. Orseilleflechten eingeführt und 510 742 Kilogrm. verarbeitete Orseille ausgeführt. Im Jahre 1881 fiel die Einfuhr auf 1 486 670 Kilogrm., während die Ausfuhr auf 929 899 Kilogrm. stieg. Der Verbrauch der Orseille in Frankreich ist heutzutage von geringer Bedeutung und die Fabrikation dieses Produktes ist dem Untergange geweiht. Letztere betrug im Jahre 1877 ungefähr 1700 Tonnen, im Jahre 1866 600 Tonnen. Die Orseille wird kaum noch zur Erzeugung von verschiedenen Tönen von Grau angewendet. Die rothen und granatrothen Töne spielen auf den für Möbelartikel bestimmten Wollstoffen eine hervorragende Rolle. Roccellin gestattet solide und billige Herstellung derselben und dank der rationellen Anwendung dieses Farbstoffes ist Roussel dazu gekommen, ungefähr 3/4 der gesammten französischen Produktion der Möbelwollstoffe zu färben. Vorher wurden letztere während 50 Jahren von einem Pariser Färber gefärbt; die blosse Anwendung de[illegible] also genügt, um eine Industrie, welche während eines halben [illegible] nem Orte blühte, von diesem an einen anderen zu verpflan[illegible]

2) Si[illegible] de Chemie de Mulhouse April 1884.

Reinheit. Das Oelbeizen des Baumwollstoffes ist der Fixirung des Auramins eher schädlich als nützlich. Die Lichtechtheit dieses Farbstoffes scheint eine beträchtliche zu sein; hingegen leidet er an bedeutender Empfindlichkeit gegenüber Chlor. Seine Eigenschaft, sich mit Tannin befestigen zu lassen, gestattet seine Mengung mit anderen Tanninfarben, z. B. behufs Erzeugung von sehr gelben Tönen von Malachitgrün u. dgl. Auf der anderen Seite lässt sich das Auramin hingegen auch mit metallischen Beizen, z. B. mit Thonerde, unter gewissen Bedingungen fixiren. Das neue Gelb wird gewiss den Kreuzbeeren eine Concurrenz bereiten, zwar weniger in Bezug auf Solidität, indem ja ein Kreuzbeerengelb, mit Zinnoxydul oder Zinnoxyd unter gleichzeitiger Anwendung von Chrommordant fixirt, die Echtheit der Alizarinfarben besitzt und dabei von der Präparation des Gewebes (Zinn oder Oel) unabhängig ist, — als vielmehr in Hinsicht auf den Preis. Ein ausserordentlicher Aufschlag ist seit geraumer Zeit im Preise der Kreuzbeeren eingetreten und suchen die Anilinfarbenfabrikanten, angefeuert von den Verbrauchern, seit lange nach einem künstlichen Ersatz derselben. — A. Poirrier in Paris hat den ersten Schritt in dieser Richtung gethan und zeichnet sich sein Jaune solide, ein mit Chromacetat fixirbarer Azofarbstoff, durch Echtheit aus. Es lässt sich in Art des Kreuzbeerenextractes mit Cöruleïn, Blauholz, Coupier's Grau u. s. w. behufs Hervorbringung von Olive- und Modefarben mischen, zieht aber auch ebenso wie der Gelbbeerenfarbstoff die basischen Anilinfarbstoffe (Methylenblau) beim Dämpfen an und gestattet so die Erzeugung einer ähnlichen Farbenskale wie der Farbstoff aus dem Pflanzenreiche, über welchen es die grössere Billigkeit voraus hat. Für sich allein fixirt, gibt das Jaune solide orangegelbe Farbentöne, von bedeutender Widerstandsfähigkeit gegen Seife und Licht. Das Auramin liefert jene reinen und lebhaften Farben, welche das Jaune solide nicht hervorzubringen vermag. — Das nur auf Wolle und Seide angewendete Flavanilin (J. 1882. 339) wird im Drucke am besten mit seinem Gewichte Weinsäure und essigsaurer Magnesia fixirt. Färbt man auf Baumwolle fixirten Manganbister in Flavanilin, so erhält man ein lebhafteres Braun wie das auf gleiche Weise mit Naphtylamin erzeugte; nur werden hierbei die mit Zinnsalz geätzten weissen Stellen gelb. Bei der Oxydation des Flavanilins auf dem Gewebe, in gleicher Weise ausgeführt wie diejenige des Anilins behufs Schwarzerzeugung, erhält man nach C. Köchlin viel blässere Nankintöne wie diejenigen, welche das Toluidin (1,4) unter denselben Umständen gibt.

Wird nach L. Margary[1]) gebeizte und mit Fuchsin gefärbte Baumwolle mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 95° erhitzt, so bildet sich auf der Faser Hofmann'sches Violett, dann Jodgrün. Methylviolett gibt in gleicher Weise Methylgrün.

Zum Schwarzfärben von Leinen, Baumwolle u. dgl. behandelt

1) Gazz. chim. 1884 S. 264.

D. Jamieson (Amer. P. Nr. 305 312) die Stoffe mit Indigo, dann mit Catechu, schliesslich mit chromsaurem Kalium.

P. Bonnet (Engl. P. 1883 Nr. 5730) behandelt das Gewebe zur Erzeugung brauner Farben mit Paraphenylendiamin, dann mit Kaliumchlorat und Vanadinsalz.

Nach H. W. Gutberlet in Buchholz (D. R. P. Nr. 27 152) werden zur Herstellung geprägter Sammetgalons Sammet, Gaze und Atlas mittels einer wässrigen Lösung von 60 Th. Honigzucker und 40 Th. Leim verbunden. Auf der Sammetseite werden mittels heisser Stanzen Muster aufgeprägt. Um auf Atlas erhabene Ornamente zu erzeugen, presst man denselben feucht in entsprechend ausgehöhlte Holzformen, füllt die dadurch entstandenen hohlen Muster mit Watte aus und befestigt den Atlas mittels obiger Lösung auf einer steifen Unterlage. — C. Garnier in Lyon (D. R. P. Nr. 28 696) beschreibt die Herstellung gauffrirter Gewebe.

Zur Herstellung wasserdichter Gewebe empfiehlt B. C. Warner in London (D. R. P. Nr. 26 219) eine Lösung von Kautschuk und Naphtalin in einem Gemenge von Alkohol und Schwefelkohlenstoff gelöst. In diese Lösung wird Chlorwasserstoffgas behufs Klären eingeleitet und die überschüssige Salzsäure durch Erhitzen verjagt (vgl. S. 400).

Zur Herstellung von Cirolin werden nach K. Schwamkrug in Saalfeld a. d. Saale (D. R. P. Nr. 26 609) gemusterte oder bedruckte Gewebe, welche möglichst dicht und gleichförmig sein müssen, beiderseits mit einer Masse aus Carragheenmoos, krystallisirter Soda und Firniss behandelt. Die Zwischenräume des Gewebes werden durch diese Masse ausgefüllt und erhält letzteres zugleich die gewünschte Geschmeidigkeit, ohne dass die gemusterte oder bedruckte Seite ihr Aussehen wesentlich verändert. Darauf wird die Musterseite des Wachstuches durch Bürsten mit einem wasserhellen, gut trocknenden Leinölfirnisse bestrichen, bis das Gewebe auf der Oberseite vollständig mit diesem bedeckt ist, während die Rückseite des Teppiches entweder, wie bisher, mit Oelfarbgrunde, oder, damit der Teppich mehr gegen den Einfluss von Kälte schützt, mit in Benzin aufgeweichtem oxydirtem Oel und Haar- bez. Woll-, Faser- oder Holzstaub behandelt wird. Um die gemusterte oder bedruckte Seite des Teppiches glänzend und haltbar zu machen, überzieht man dieselbe mit Lack. Die für die erste Bearbeitung erforderliche Masse wird folgendermaassen hergestellt: Eine entsprechende Menge Carragheenmoos wird in einer Lauge (10 Th. Wasser und 1 Th. krystallisirter Soda) zu einer dünnen Gallerte ausgekocht, welche mit hellem Manganfirnisse im Verhältnisse von 2 : 1 in einer Mischmaschine zu einem Breie angerührt wird. Die Masse bleibt, obwohl von grauem Scheine, doch durchsichtig und wird durch die darauf folgende Bearbeitung mit einem gut abgelagerten Leinölfirnisse, welcher wasserhell sein muss, derart getränkt, dass das Muster in wirkungsvoller Weise hervortritt.

Nach P. Ch. J. Richter in Newyork (D. R. P. Nr. 27554) wird an Stelle des bisher gebräuchlichen Füllmaterials für Appreturmassen wie Thon, Kalk u. dgl. fein gemahlener Papierstoff aus Lumpen, Holz, Stroh u. s. w. benutzt.

Nach Versuchen von S. Bubnoff[1]) hat die Farbe der Zeuge keinen Einfluss weder auf die Menge des hygroskopischen Wassers, welches von den Zeugen absorbirt wird, noch auf die Schnelligkeit der Absorption. Der Grad der Verdunstung des Capillarwassers ist bei den gefärbten und ungefärbten Zeugen derselbe, aber die Verdunstung selbst geht bei den ungefärbten Zeugen nicht so gleichmässig wie bei den gefärbten vor sich. Die Farbe ist aber von bedeutendem Einfluss auf die Durchlässigkeit der Zeuge für die Luft.

B. Müller[2]) untersuchte die Beziehung des Wassers zur Militärkleidung.

A. Rosenstiehl[3]) gibt eine werthvolle Abhandlung über die Theorie der Farben.

Papier.

Zur Gewinnung von Zellstoff und Glykose aus Holz wird dasselbe nach A. Behr in Cöthen (*D. R. P. Nr. 28219) mit Fuselöl u. dgl. behandelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht[4]).

Am 28. Oktober 1884 ist durch die Entscheidung des Reichsgerichtes der Mitscherlich'sche Patentstreit im Wesentlichen zu Gunsten des Klägers, M. Behrend, entschieden, da das sogen. Mitscherlich'sche Verfahren, so weit es sich auf die Herstellung von Zellstoff bezieht (J. 1883. 1118), bereits von B. Ch. Tilghman in den englischen Patenten Nr. 2924 vom 9. November 1866 und Nr. 385 vom 11. Februar 1867 beschrieben ist (vgl. J. 1867. 660), wie Behrend, entgegen den Gutachten der Prof. K. Kraut[5]) und Stohmann nachgewiesen hat. Nach dem Urtheile der beiden Sachverständigen Prof. v. Meyer und Prof. A. Baeyer kann eine Uebereinstimmung der beiden fraglichen Patente im Wesentlichsten nicht bestritten werden. Die Ausführung des Beklagten, dass nach dem Tilghman'schen Patente das wirkende Mittel Schwefligsäure mit geringem Kalkzusatze sei, während nach seinem Verfahren mit doppeltschwefligsaurem Kalke als Aufschlussmittel gearbeitet würde, wurde widerlegt durch analytische Untersuchungen von Baeyer, denen zufolge doppeltschwefligsaurer Kalk nicht besteht, jedenfalls nicht unter den für die Ausführung des Mitscherlich'schen Verfahrens nothwendigen Bedin-

1) Archiv für Hygiene 1883 S. 418.
2) Archiv für Hygiene 1884 S. 1.
3) A. Rosenstiehl: Les premiers éléments de la science de la couleur (Rouen 1884).
4) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *111.
5) Papierzeit. 1884 S. 1763.

gungen; vielmehr handelt es sich auch hier im Wesentlichen um eine Lösung von schwefligsaurem Kalk in wässeriger Schwefligsäure. Die Verschiedenheiten in der Temperatur und der Spannung bei beiden Verfahren wurden als unwesentlich bezeichnet und schlossen sich hierin die Sachverständigen dem Urtheile des kaiserlichen Patentamtes an. — Das vom Reichsgerichte schliesslich gefällte Urtheil lautet dahin, dass aus dem ersten Patentanspruche die Bereitung von Cellulose, Klebstoffen und gährbaren Flüssigkeiten zu streichen ist, dagegen die Fabrikation von Gerbstoff und Essigsäure aufrecht erhalten wird. Die Patentansprüche 2 und 3 sind überhaupt nicht in Frage gekommen.

Das Verfahren von W. Flodquist[1]) unterscheidet sich von den bisher bekannten sogen. Sulfitverfahren namentlich dadurch, dass zur Herstellung der Kochlauge die Schwefligsäure über mit Wasser benetzte, vorher entfettete Knochen geleitet wird, so dass man eine Lösung von saurem schwefligsaurem und phosphorsaurem Calcium erhält. Die in bekannter Weise entwickelte Schwefligsäure wird durch einen Kanal *g* zugeführt und geht bei der in Fig. 307 bis 309 angegebenen Stellung der Schieber *w* in der gezeichneten Pfeilrichtung rundum bis zum Aufsatze *a*, durch welchen es mittels des aufgesetzten Rohres *i* und des Aufsatzes *k* unten in die erste Absorptionskammer *l* eintritt. Auf einem dachförmig aus hölzernen Stäben gebildeten Rost *m* liegen die zur Absorption dienenden Stoffe und zwar bei zweien der 10 Kammern entfettete Knochen, bei den übrigen 8 Kammern Kalkstein etwa 1,5 Meter hoch aufgeschichtet. Ein Behälter *D* erhält durch ein Rohr *u* anfangs einen Zufluss von Wasser, später von der zunächst noch zu schwachen Lauge, welche durch eine Leitung *t* mittels heberförmig gebogener Röhren *x* zu den Brausen *y* geleitet wird, aus denen sich dieselbe unausgesetzt auf eine gelochte Platte *z* ergiesst. Die in den Kammern aufsteigende Schwefligsäure wirkt auf den durch das hernieder rieselnde Wasser angefeuchteten festen Inhalt in bekannter Weise ein. Die Lösung fliesst durch den hölzernen Rost *m* durch Röhren *v* in Kanäle v_1 nach einem Hauptbehälter, aus welchem sie mittels Pumpwerk durch Rohr *u* wieder in den Behälter *D* gehoben wird, um von hier aus ihren Lauf aufs Neue zu unternehmen, bis die Lösung auf die zur Papierstoffkochung erwünschte Stärke von etwa 5° B. für Holz und etwa 2,5 für Stroh gebracht ist. Sobald dies erreicht ist, wird der Hauptbehälter, welcher nun die vollstarke Lauge enthält, behufs Entleerung ausgeschaltet und an seiner Stelle ein anderer Behälter mit frischem Wasser gefüllt und durch Rohr *u* mit *D* in Verbindung gebracht, so dass die Laugengewinnung in den Kammern *l* durch den Wechsel der Hauptbehälter keine Unterbrechung erleidet. — Die aus den mit Kalkstein gefüllten Kammern hervorgehende Lauge enthält nur sauren schwefligsauren Kalk in Lösung, die Lauge aus den mit Knochen beschickten Kammern auch sauren phosphorsauren Kalk. Beim Abflusse durch a_2 nach dem Hauptbehälter

1) Papierzeit. 1884 S. 1436.

treten beide Laugen zusammen und werden so gemischt hernach als Kochlauge zur Zellstoffbereitung verwendet. Beim Emporströmen des Gases durch die erste Kammer l ist ein Theil desselben in die abfliessende Lauge übergegangen, der nicht aufgesaugte grössere Theil des Gases,

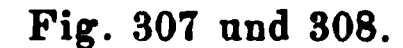
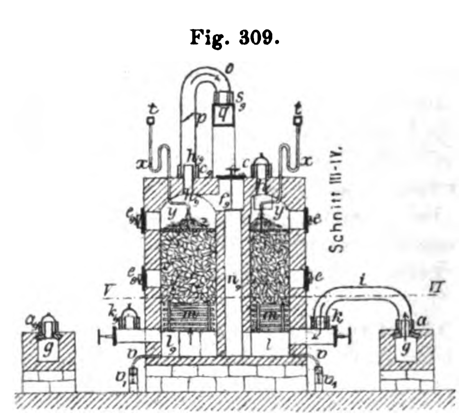


Fig. 307 und 308.

vereint mit dem aus der Reaction etwa entwickelten Kohlensäuregase, der mitgekommenen atmosphärischen Luft u. dgl. findet aus dem oberen Theile der Kammer nur den seitlichen Ausweg durch einen Kanal n und tritt von unten in Kammer l_1 ein, geht dann in ähnlicher Weise noch durch n_1, l_2 u. s. w., bis das Gas schliesslich aus der zehnten und letzten Kammer l_9 nach oben hin austritt und zu einem Abzugschlote streicht, welcher den nöthigen Zug veranlasst, um das Gas auf dem beschriebenen

Wege durch den ganzen Apparat zu treiben. — Offenbar wird bei dem beschriebenen Gange die Absorption von Schwefligsäure und die Zersetzung der Beschickung in der ersten Kammer am lebhaftesten vor sich gehen und allmählich bis zur letzten Kammer abnehmen, woselbst nahezu oder gar keine Reaction mehr stattfindet. Wird nun vielleicht nicht die erste Kammer zuerst fertig, sondern beispielsweise die vierte Kammer l_3, so wird dieselbe behufs Neufüllung und bei den Knochenkammern auch behufs vorheriger Entfernung des bei der Versetzung zurückbleibenden Leimgutes aus der Gasströmung ausgeschaltet. Bei dem bisher beschriebenen Gange waren nämlich die 9 Schieber f bis f_8, deren je einer über den oberen Eingängen der Kanäle n bis n_8 sitzt, offen, während der Schieber f_9 des Kanals n_9 geschlossen war. Hierdurch blieb den durch den Apparat ziehenden Gasen der Weg bis zum Eingange des Kanales n_9 frei. Da letzterer Kanal, der wieder nach der ersten Kammer l führt, verschlossen war, so mussten die Gase einen Ausweg nach dem Abzugschlote nehmen. Dieser Ausweg wurde durch die Düse h_9 vermittelt, welche aus dem oberen Theile der Kammer l_9 führt. Auf diese Kammer bezieh. deren Aufsatz c_9 war das mit stellbarer Klappe p versehene Krummrohr o aufgesetzt, welches mittels des Aufsatzes s_9 in den Kanal q mündete, durch welchen die Gase nach dem vorerwähnten Schlote ziehen. Der Kanal hat 5 solcher Aufsätze s bis s_4, mittels welcher und des versetzbaren Rohres o irgend eine beliebige Kammer bezieh. deren Ausgangsdüse h an die Abzugsleitung angeschlossen werden kann. Der Kanal q enthält eine stellbare Klappe r; mittels dieser und der im Rohre o befindlichen Klappe p wird die Abzugsströmung geregelt. — Um nun die Kammer l_3 aus der Leitung auszuschalten, mögen zunächst während der Umschaltungsarbeit die Klappen w und r geschlossen werden, um Verluste in der Gasströmung zu vermeiden; dann wird das bewegliche Zuführungsrohr i, welches bisher a und k verbunden hatte, auf a_4 und k_4 gesetzt; desgleichen wird das Rohr o, welches c_9 und s_9 verband, auf c_2 und s_2 gesteckt; der Schieber f_9 wird aufgezogen und dafür die bisher offenen Schieber f_2 und f_3 geschlossen. Hierdurch ist ein neuer zusammenhängender Weg für das Gas durch alle Kammern mit Ausschluss der Kammer l_3 geschaffen. Derselbe führt — nach nunmehriger Wiedereröffnung der Klappen w und r — durch g, a_4, i (wie nun versetzt), k_4, l_4, n_4, l_5 u. s. w., l_9, n_9, l, n, l_1, n_1, l_2, h_2, c_2,

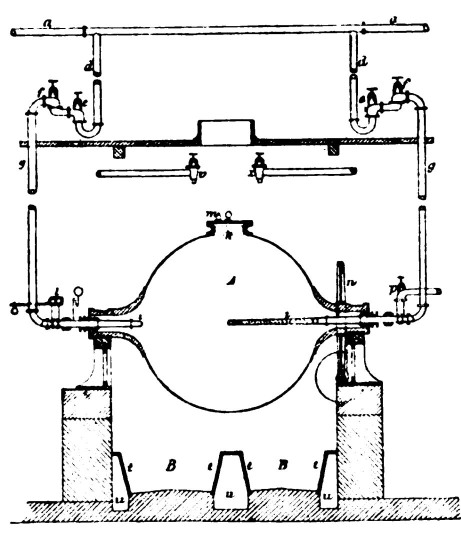
Fig. 309.



o (wie nun versetzt), s_2 und *q* nach dem Schlote. — Während nun nach nur augenblicklicher Unterbrechung der Apparat mit den übrigen 9 Kammern weiter arbeitet, wird die Kammer l_3 durch Thüren e_3 ihres etwaigen Inhaltes an Leimgut entleert und nach erfolgter Neufüllung wieder in die Gasströmung eingeschaltet, worauf nach Erforderniss eine beliebige andere Kammer behufs Neufüllung in ähnlicher Weise ausgeschaltet werden kann. Das hierbei aus den Knochen gewonnene Leimgut wird in üblicher Weise für sich weiter verarbeitet, wobei ein durchsichtiger, weicher, sehr feiner Leim gewonnen werden soll. Behufs Reinigung der Kammer unterhalb des Rostes *m* wird der Mannlochdeckel bei k_3 abgeschraubt. — Die Aufsätze *a*, *k*, *c* und *s* haben sämmtlich Wasserverschluss zwischen ihren Doppelwänden, um jeden Gasverlust an diesen Stellen zu vermeiden. Die Aufsätze, welche zu gegebener Zeit nicht mit den Rohren *i* bezieh. *o* in Verbindung stehen, sind mit Einsatzdeckeln verschlossen. Das Mauerwerk des Kanales *g*, der Kammern *l* u. s. w. nebst ihren Verbindungskanälen *n* u. s. w. ist, um es gegen die Säurewirkung zu schützen, mit einer Mischung von Asphalt und Baumharz ausgepicht.

Die Einrichtung von Papierstoff-Gewinnung besteht, wie Fig. 310 andeutet, im Wesentlichen aus einem drehbaren Kugelkocher mit direkter Dampfheizung zum Kochen unter erhöhtem Drucke, weshalb der Kessel mit einem Sicherheitsventile *l* versehen ist. Der aus Stahlplatten genietete und mit Bleiplatten ausgekleidete Kochkessel ruht auf zwei Hohlzapfen, welche einen Durchmesser von über 30 Centim. haben müssen, um auch deren Auskleidung mittels Bleiplatten zu ermöglichen. Behufs Befestigung der Bleiplatten ist der Kocher mit Schrauben versehen, welche grosse, flache, bleiplattirte Köpfe besitzen. Die Kugelform des Kochers hat den Zweck, die Unzuträglichkeiten, welche aus der ungleichen Ausdehnung und Zusammenziehung des Bleies und Stahles entstehen, zu vermeiden. Die Stahlplatten sind mit einer Menge kleiner Durchbohrungen versehen, welche der zwischen Bleiverkleidung und Kesselwandung befindlichen Luft Gelegenheit zum Entweichen bei

Fig. 310.



erhöhter Temperatur geben. Um Sägespähne zur Papierstoffgewinnung vorzurichten, sind dieselben zunächst von Rinden und Schmutztheilen zu befreien. Damit Raum im Kessel für das Wasser bleibe, welches aus dem unmittelbar eingeführten Dampfe entsteht, wird der Kessel nur etwas über die Hälfte mit Sägespähnen beschickt; darauf lässt man die vorbeschriebene Kochlauge durch den Hahn *v* in den Kessel *A* einlaufen, bis die trockene Füllung gänzlich von der Flüssigkeit bedeckt ist. Nun wird der Deckel auf das Mannloch *k* geschraubt und der Kocher etwa 1/2 Stunde lang mittels des Schneckengetriebes *s* in Drehung versetzt, damit die Spähne die Lauge so vollständig wie möglich aufsaugen. Nach jener vorläufigen Drehung lässt man trocknen Dampf durch die Rohre *a* und *d*, die Hähne *e* und *f*, die Rohre *g*, die Stopfbüchsen und die in Viertelkreisform gebogenen, durchlöcherten Rohre *i* in den Kessel einströmen. Dabei wird der im Mannlochdeckel sitzende Hahn *m* geöffnet, um die im Kessel befindliche Luft ausströmen zu lassen. Nachdem letzteres geschehen, wird der Hahn *m* wieder geschlossen. Während nun der Kessel sich stündlich etwa 4 mal dreht, wird der Dampfdruck allmählich bis auf ungefähr 4,7 Atm. verstärkt. Dieser Druck wird aufrecht erhalten, bis der Rohstoff in Brei verwandelt ist, was gewöhnlich nach 8 bis 9 Stunden stattfindet. Um während des Kochens zu ermitteln, wie weit der Vorgang gediehen ist, kann man Proben durch den Hahn *m* abziehen, ohne die Drehung zu unterbrechen. Nach beendigter Kochung wird der Kessel so gedreht, dass die Oeffnung des Rohres *i* über dem Flüssigkeitsspiegel steht, dann der Hahn *p* nach vorherigem Abschlusse der Dampfzuströmung aus *a* geöffnet und der Kesselinhalt in die Grube *B* abgelassen. Letztere ist mit durchlöcherten Holzwänden *t* versehen, vermöge deren die Lauge durch Kanäle *u* abfliesst. Um den Kessel nach Entleerung zu reinigen und zu kühlen, lässt man durch Hahn *x* Wasser einfliessen. Die aus dem Kocher kommende Masse wird in einem Holländer durch Waschen und Mahlen in Ganzzeug verwandelt. — Um Holz zur Papierstoffbereitung vorzurichten, wird es entrindet und von schadhaften oder sonst störenden Theilen befreit und im Winkel von etwa 45° gegen die Faserrichtung zu Scheiben von ungefähr 6 Millim. Dicke geschnitten, welche wie vorstehend gekocht werden. Bei der Anwendung von Stroh als Rohstoff wird dasselbe von fremden Beimengungen, Kräutern u. dgl. befreit und dann in einem gewöhnlichen Häckselschneider zu Längen von beiläufig 12 Millim. geschnitten, hiernach wie vorstehend gekocht, mit Ausnahme, dass die Lauge nur etwa 2,5° stark sein darf und die Kochung bloss gegen 6 Stunden dauert. — Der in obiger Weise erhaltene Papierstoff soll eine besondere Zartheit und Weisse besitzen und sich sehr lange in der Farbe halten, ohne ins Rothe zu laufen[1]).

1) Folgende Papierstoff-Fabriken nach Flodquist'schem Verfahren befinden sich z. B. im Baue: Hoeflinger u. Comp. in Riga, Tottie zu Forsbacka in Dalsland, Schweden, Berglund in Habu, Schweden, und Boehnsdalens Pappersbruck in Boehnsdalen, Norwegen.

J. A. Graham in London (Englische Patente 1882 Nr. 5365 bis 5368) hat verschiedene Einrichtungen und Verfahrungsweisen für die Herstellung von Sulfitholzstoff angegeben, welche sich beziehen auf die Verhinderung des Entweichens der Schwefligsäure, auf eine Verbesserung des Bleichverfahrens und auf die Herstellung verbleiter Bleche sowie ganzer Kocher (vgl. J. 1883. 1125). Zunächst soll der Uebelstand beseitigt werden, dass während des Kochens und auch später Schwefligsäure entweicht und die Umgegend belästigt. Zu diesem Zwecke schlägt Graham die Anwendung einfach schwefligsaurer Salze des Kaliums, Natriums, Magnesiums u. dgl. vor. Eine Lösung aus einem oder mehreren dieser Salze wird in Lösung in den Kocher gebracht und, nachdem Luft und Kohlensäure aus Holz und Kocher entfernt sind, noch flüssige oder gasförmige Schwefligsäure hineingepumpt. Anstatt der Schwefligsäure allein kann man solche auch mit Kali, Natron oder Magnesia verbunden zur Anwendung bringen; doch muss stets etwas Säure im Ueberschusse vorhanden sein, jedenfalls aber nicht so viel, dass doppelt schwefligsaure Salze entstehen. Das Einführen von Schwefligsäure in den verbleiten Kocher kann während des Kochens wiederholt werden, wenn die Umstände es verlangen sollten. — Ferner schlägt Graham vor, nach oder zugleich mit den üblichen Bleichmitteln eine Lösung von salpetersaurem Kali oder Natron auf die Faser einwirken zu lassen, die einen Theil der färbenden Substanzen auflösen und die Faser von unlöslichen Kalksalzen befreien soll, welche letztere von vornherein in derselben vorhanden oder auch durch Wasser und die Kochflüssigkeit darauf abgelagert sein können; ferner soll hierdurch auch die schädliche Wirkung der beim Bleichen mit Chlor (oder Chlorkalk) entstehenden Salzsäure auf die Faser verhindert und so eine höhere Temperatur im Kocher ermöglicht werden. Die Anwendung höherer Temperaturen wird aber in jedem Falle, wenn ein Nitrat in Verbindung mit Chlor oder Chlorkalk in Anwendung ist, sehr empfohlen [1]).

Nach R. P. Pictet in Genf und G. L. Brélaz in Lausanne (*D. R. P. Nr. 26 331) werden durch die bei der bisher üblichen Herstellung von Holzzellstoff erforderlichen hohen Temperatur von 120 bis 140° Gummi- und Harzstoffe in Theere umgewandelt, welche das Bleichen des Zellstoffes erschweren. Verwendet man jedoch eine Lösung, welche die inkrustirenden Stoffe des Holzes bei niedriger Temperatur löst, so wird eine bessere Ausbeute und ein leichter zu bleichender Zellstoff erhalten. Dies wird nun erreicht durch eine wässerige Lösung von Schwefligsäure. Da man jedoch 100 bis 150 Grm. Schwefligsäureanhydrid in 1 Liter Wasser lösen muss, um im Kocher bei 80 bis 90° einen Druck von 5 bis 6 Atm. zu erhalten, so wird in einen mit Holzstücken und Wasser angefüllten, mit Heizschlange *s* (Fig. 311 S. 1148) und Entleerungsöffnung *i* versehenen Kocher *E* das flüssige Schwefligsäureanhydrid unter Druck und in Gewichtsverhältnissen von 100 bis 150 Kilo-

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 S. *323; Papierzeit. 1884 S. 822 u. 1162.

grm. Säure auf 1 Kubikm. Wasser zugeführt, was einfach durch Stellung der Hähne, welche den mit flüssig gemachter Schwefligsäure angefüllten Behälter *A* mit dem Kocher verbinden, bewirkt wird. Die Säure sinkt durch ihren eigenen Druck in dem Kocher herab, mischt sich mit Wasser und ergiebt die gewünschte Lösung. Oder man presst mittels einer Pumpe *C* das Schwefligsäuregas direkt in den Wasser und Holz enthaltenden Kocher. Diese nach einem beliebigen Verfahren hergestellte Schwefligsäure wird in einem grossen, durch Oel abgeschlossenen Gasometer *B* unter Atmosphärendruck gehalten (vgl. J. 1883. 1126). Um diese Lösung vollständiger in das Innere des Holzes eindringen zu lassen,

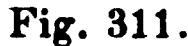
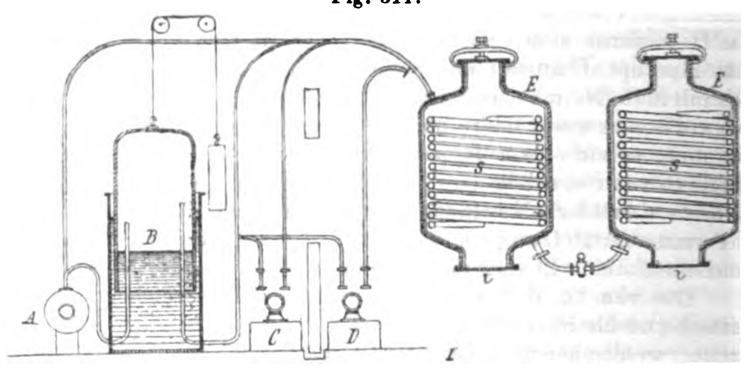


Fig. 311.



empfiehlt es sich, im Kocher vor Einführung der Lösung mittels der Luftpumpe *D* Vacuum herzustellen, welches aus den Poren und Fasern des Holzes, welches sich allein in dem Kocher befindet, die Luft aussaugt. Hierauf kommt eine übersättigte Schwefligsäurelösung in den verschlossenen Behälter und treten die Dämpfe an die Stelle der ausgezogenen Luft. Die Auflösung des Holzes findet dann gleichzeitig in der gesammten Stärke der Holzgewebe statt, wodurch die Operation schnell und sicher vor sich geht. Nach unterbrochenem Kochen enthält die Säurelösung, welche den Holzstoff enthält, eine Menge verschiedener Stoffe, vor Allem eine beträchtliche Menge von Gummi- und Harzstoffen, Glykose aus den inkrustirenden Massen, sowie ätherische Oele, ferner in geringerem Maasse schwefelsaure Kalkverbindungen, sowie endlich fast die gesammte zugeführte Menge der Schwefligsäure in freiem Zustande. Es empfiehlt sich, die zugeführte Schwefligsäure so viel wie möglich wieder zu gewinnen, um deren Verbrauch möglichst zu verringern. — Die Praxis hat auch ergeben, dass man mehrere nach einander folgende Kochungen mit derselben Flüssigkeitsmenge vornehmen kann; dabei löst dieselbe die Gummistoffe und Oele in sehr starkem Maasse auf, ehe sie sich mit diesen Stoffen sättigt. Zu diesem Zwecke genügt es, die fertige Lösung aus dem einen Kochapparate, dessen Kochen beendet ist, in einen zweiten vorher mit Holz gefüllten Kocher zu leiten, so dass die

Arbeit in diesem fortgesetzt wird. Beide Kocher *E* bestehen aus Eisenblech oder Gusseisen und sind durch ein Röhrensystem verbunden, durch welches die Flüssigkeiten durch die Unterschiede der inneren Drucke aus dem einen nach dem anderen Kocher gehen können. Beide mit Manometern versehene und ausgebleite Kocher können durch Rohrleitungen ausser mit der Pumpe *C* auch noch mit der Luftpumpe *D* und mit dem Behälter *A* direkt verbunden sein. — Die nasse und aufgelöste Holzfaser behält in dem Kocher noch ihre Form und ihr äusseres Ansehen bei; bei dem geringsten Drucke jedoch zerfällt sie in eine Menge Cellulosetheilchen, welche durch ihr Zusammenhaften die Holzcellulose bilden. Die durch Capillarität im Holze zurückgehaltene Flüssigkeit fliesst nicht direkt aus dem ersten Kocher nach dem zweiten; man muss das Holz zunächst aus dem Kocher herausnehmen und pressen, worauf man dann die ablaufende Flüssigkeit weiter verwenden kann. Vor dieser Operation leitet man das von selbst aus der Flüssigkeit entweichende Schwefligsäuregas nach dem Gasometer zurück, in welchem es sich ansammelt, worauf man nach vollständiger Entweichung des Gases hydraulische Pressen anwendet. Verdampft man die aus den hydraulischen Pressen ablaufenden Flüssigkeiten, so kann man je nach den Oelarten der benutzten Hölzer noch Kolophone, Harze, Weinsteinsäure, Tannin ausziehen, die dann weiter verarbeitet werden.

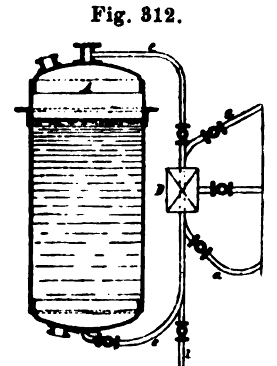
Die von D. V. Franke[1]) verwendeten neueren Kocher sind einfache drehbare Cylinder von 12,5 Meter Länge und 1,2 Meter Durchmesser, welche auf der Innenfläche mit hervorragenden Stiften zum Mitnehmen und Umwerfen des Holzes versehen sind. Zu 1000 Kilogrm. Zellstoff (ob trocken oder feucht, ist nicht gesagt) sollen 900 bis 1250 Liter Kochflüssigkeit, eine Auflösung von schwefligsaurem Kalk von 130^0 Temperatur von 4 bis 5^0 B., nöthig sein. Diese Kochflüssigkeit wird in der Weise hergestellt, dass man in einem Thurme heisse Schwefligsäuredämpfe auf Kalk bei Gegenwart einer geringen Menge Wasser einwirken lässt, wodurch dieselbe auch gleich in annähernd richtiger Temperatur erhalten wird (vgl. J. 1883. 1123).

Nach C. Kellner und H. v. Zahony in Görz (Französ. P. 1883 Nr. 157754) durchläuft die Kochflüssigkeit auf ihrem Wege von einem höher aufgestellten Behälter zu dem Absorptionsgefässe einen Injector, durch welchen dann die in einem besonderen Ofen dargestellte und vorher gekühlte Schwefligsäure angesaugt wird. Die so entstehende wässerige Säurelösung wird alsdann im Absorptionsgefässe mit kohlensaurem Kalk, Dolomit o. dgl. in Berührung gebracht. Die Lösung der betreffenden Schwefligsäuresalze macht nach Bedarf den Weg durch den Injector noch einmal, während die nicht absorbirte Schwefligsäure und die entstandene Kohlensäure theils in das vom Ofen kommende Schwefligsäurerohr gelangt, theils durch das zum Verdünnen dienende Wasser abgeleitet wird. Sollen Thürme verwendet werden, so werden

1) Papierzeit. 1884 S. *664.

dieselben mit kohlensaurem Kalk, Dolomit oder einem Gemenge von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia gefüllt und von dem in einem Kühler besonderer Einrichtung vorher gekühlten Schwefligsäuregase von unten nach oben durchströmt, während gleichzeitig die Kochflüssigkeit aus über den Thürmen aufgestellten Behältern herabfliesst und auf diesem Wege angereichert wird. Zwei oder drei derartige Thürme sind nach dem Gegenstromprincipe in Verbindung gebracht, so dass die aus einem Thurme kommende Lauge den nächst vorhergehenden durchfliesst, entgegen dem Zuge des Schwefligsäuregases, welches in entgegengesetzter Richtung von einem in den anderen Thurm geleitet wird. Der Gasdruck im Inneren der Thürme soll 35 Millim. Wassersäule entsprechen. Der Kühler, durch welchen das aus dem Ofen kommende Säuregas geleitet wird, besteht aus einem Wassergefässe, unter welchem das Gas im Zickzack hin- und hergeführt wird, worauf es noch ein in Wasser liegendes Schlangenrohr durchströmt. Der Kocher ist ein senkrecht stehender Cylinder, welcher mit kleinen Bleiplatten ausgekleidet ist. Die wagerechten Stösse der letzteren sind mit Bleiringen, die senkrechten mit entsprechenden Bändern verdeckt. Hierdurch soll ein Reissen des Bleifutters vermieden werden. Das zu kochende Holz liegt zwischen zwei Siebböden und wird ein lebhafter Durchfluss der Kochflüssigkeit durch dasselbe dadurch bewirkt, dass der zum Kochen dienende Dampf durch Injectoren eingeleitet wird, welche in ober- oder unterhalb der Siebböden ausmündenden Röhren angebracht sind. Hierdurch wird die Kochflüssigkeit aus dem oberen Theile des Kochers nach dem unteren befördert und steigt durch das Holz wieder empor. Diese Röhren sind mit gusseisernen Schutzmänteln versehen, und, um ein Uebertreten der Kochflüssigkeit in den Dampfkessel zu verhindern, mit Rückschlagventilen ausgerüstet, welche ebenso wie auch die Ventilsitze aus Silber hergestellt sind. — Das in üblicher Weise vorher zerkleinerte Holz wird etwa 8 Stunden hindurch unter einem Drucke von 4 Atm. gekocht.

Fig. 312.



Nach W. Rath in Plettenberg (*D. R. P. Nr. 27 639) wird bei der Herstellung von Zellstoff die Wirkung der Schwefligsäure durch Bewegung derselben unterstützt. Es soll deshalb die Einrichtung getroffen werden, dass durch Dampfstrahlapparate *D* (Fig. 312) die im oberen Theile der Kocher *A* über dem Rohmateriale befindliche Schwefligsäure abgesaugt und unten durch Rohr *e* wieder eingetrieben wird, so dass ein lebhafter Kreislauf des Gases im Kessel unter stetiger Erhöhung von Druck und Wärme stattfindet. Um nach beendeter Kochung die nicht verbrauchte Schwefligsäure aus den Kochern zu entfernen, sowie um die während der Kochung verbrauchte Säure zu

ersetzen, stehen dieselben Dampfstrahlapparate sowohl in der Saug-, als auch in der Druckrichtung durch Rohre *a* mit einem Behälter in Verbindung, aus welchem sie einerseits die verbrauchte Schwefligsäure entnehmen, um dieselbe in die Kocher einzudrücken, als auch andererseits die nach beendeter Kochung übrig gebliebene Schwefligsäure in den Behälter zurückführen zu können, wo sie bis zum Gebrauche aufgehoben wird. Ausserdem erhalten die Strahlapparate in ihrer Druckrichtung ein Rohr *l*, welches ins Freie oder in einen Absorptionsapparat mündet.

G. Knowles[1]) will die Zerstörung des Dämpfers durch Schwefligsäure dadurch vermeiden, dass er ein besonderes Gefäss aus Blei, Porzellan, Glas u. dgl. in den eisernen Kessel setzt.

D. Minthorn (Amer. P. 307 972) will die Stoffe gleichzeitig mit Kohlensäure und Schwefligsäure behandeln.

Nach A. Fiegel und L. Cohn in Berlin (D. R. P. Nr. 30 072) werden die Stoffe mit einer Lösung von Schwefligsäure behandelt, welche zur Erhöhung der Wirksamkeit mit Salzsäure (bezw. Schwefelsäure) und Essigsäure (bezw. Oxalsäure) versetzt wird.

Von verschiedenen Seiten[2]) wird darauf hingewiesen, dass die nach dem Mitscherlich'schen Verfahren arbeitenden Sulfitstofffabriken wegen Belästigung der Umgebung grosse Schwierigkeiten bei der Concessionirung und auch beim Betriebe haben, da Feld und Wald durch die aus solchen Anlagen entweichende Schwefligsäure leiden.

Aus reinem Sulfitstoff hergestellte Packpapiere sollen mit der Zeit auf dem Lager nachlassen, weil darin gebliebene schwefligsaure Verbindungen schädlich wirken. Es wird nun empfohlen, dieses Sulfit durch Zusatz von Chlorkalklösung zu zerstören[3]).

Der Oesterreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig (*D. R. P. Nr. 25 485) empfiehlt zur Herstellung von Zellstoff Holz, Stroh u. dgl. entsprechend zerkleinert, in schmiedeisernen Kesseln mit so viel wässeriger Lösung von Schwefelnatrium von etwa 10° B., dass auf 100 Kilogrm. Holz etwa 30 Kilogrm. reines Schwefelnatrium kommt, unter einem Drucke von 5 bis 10 Atm. 10 bis 6 Stunden lang zu kochen. Das Schwefelnatrium verbindet sich hierbei mit den inkrustirenden Substanzen des Holzes zu einer löslichen Verbindung von tiefbrauner Farbe, während die Cellulose als weiche Masse in Form des Holzes zurückbleibt. Nach Beendigung des Kochprocesses lässt man abkühlen, zieht darnach die Flüssigkeit ab und bringt die im Kessel zurückbleibende „rohe Cellulose", vermischt mit einer hinreichenden Menge Wassers, in Zerkleinerungsapparate (Stampfer, Holländer o. dgl.), um eine vollständige Trennung in einzelne Fasern zu bewirken. Ist dies geschehen, so wird die Masse einer systematischen Auswaschung, erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und darauf wieder mit Wasser unterworfen, bis

1) Engineering 37 S. *203; Dingl. polyt. Journ. 252 S. *118.
2) Papierzeit. 1883 S. 1357, 1633 und 1669.
3) Papierzeit. 1884 S. 938.

alles Lösliche entfernt ist. Der auf diese Art erhaltene Zellstoff ist von grauer Farbe; er wird entweder so, wie er ist, als ungebleichter Zellstoff oder nach vorheriger Behandlung mit Chlorkalklösung oder Chlorgas als gebleichter Zellstoff in bekannter Weise in eine verkäufliche Form gebracht.

R. Blitz (Franz. P. Nr. 155014) will das zerkleinerte Holz 3 bis 4 Stunden lang in einem Kessel bei 3 bis 4 Atm. Ueberdruck mit einer Lösung von 6 Kilogrm. Schwefelnatrium, 3 Kilogrm. Aetznatron und 1 Grm. vanadinsaurem Ammonium kochen.

Beim Dämpfen von Holz werden namentlich die oberen Theile des Kessels durch Ameisensäure und andere organische Säuren angegriffen. G. Sarres in Buchholz (D. R. P. Nr. 28837) lässt daher mit dem in den Holzdämpfer einströmenden Dampf Ammoniak eintreten, wodurch eine gleichmässige Dampf-Ammoniakatmosphäre in dem Kessel erzielt wird. Treten während der Dampfeinwirkung auf das Holz organische Säuren auf, so werden diese sofort durch das Ammoniak neutralisirt und dadurch für den Kessel ganz unschädlich gemacht. Diese Einführung des Ammoniaks wiederholt man mehrere Male und zwar entsprechend der Grösse der Kessel und der Zeitdauer der Dampfeinwirkung.

Nach H. Sellnick in Leipzig (D. R. P. Nr. 28590) wird das zu behandelnde Holz in eiserne Körbe gepackt und in die Lauge gebracht, worin ein vorläufiges Einweichen stattfindet. Dann wird das Holz mit dem Korb herausgehoben und in einem offenen Kocher gekocht. Damit ein guter Kreislauf der Lauge stattfinde, ist in dem Korb ein Speirohr angebracht, sodass in diesem die Flüssigkeit in die Höhe steigt und sich über den Holzstoff ergiesst.

Um aus Sägespänen Holzstoff herzustellen, werden dieselben nach dem von A. Roth in Regenstein (*D. R. P. Nr. 26718) angegebenen Verfahren von einem in einer Steinmulde sich drehenden Schleifsteine zerfasert. Der auf der einen Seite ausgeworfene Stoff wird auf der anderen Seite immer wieder zurückgeleitet, bis derselbe die gewünschte Feinheit erlangt hat. Der Schleifstein ist wie eine Holländerwalze genau einzustellen; die ganze Einrichtung gleicht überhaupt ganz dem alten Steinholländer. — Ausführlich wird ein entsprechendes Verfahren von S.[1]) beschrieben.

G. H. Pond (Amer. P. Nr. 296780) will Sägespäne u. dergl. in einem drehbaren Kessel mit Alkali haltigem Wasser kochen.

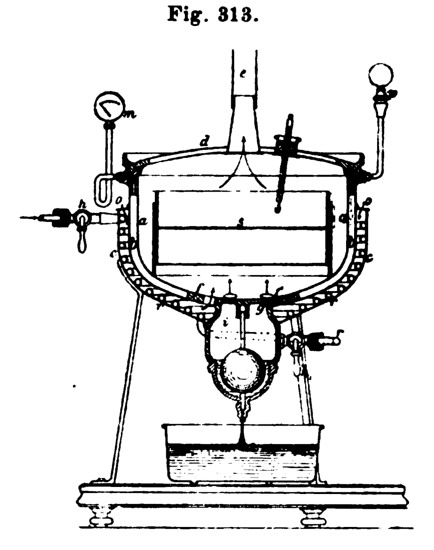
J. W. Dixon[2]) beschreibt einen Ofen zur Wiedergewinnung der Soda bei der Holzzellstofferzeugung.

Der Trockenapparat für Holzstoff u. dgl. von E. Kirchner in Aschaffenburg (*D. R. P. Nr. 27334) besteht aus 3 Kupfermänteln *a*, *b* und *c* (Fig. 313 S. 1153) mit Doppeldeckel *d* und Dunstkamin *e*. Statt des kochenden Wassers zwischen den Mänteln *a* und *b* zur Bildung der

1) Papierzeit. 1884 S. 400.
2) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *310.

Grundtemperatur von 100° und der den äussersten Mantel *c* höher erhitzenden Heizgase eines eisernen Ofens zur Erwärmung der den Apparat durchströmenden Luft dient jetzt gering gespannter Dampf, welcher durch den Hahn *h* in die Dampfschlange *r* eintritt und schliesslich je nach Stellung des Hahnes h_1 gedrosselt in den Condensationstopf *i* gelangt und durch eine Anzahl Oeffnungen *g* zwischen die Mäntel *a* und *b* streicht. Das Manometer *m* lässt den Druck erkennen, ein Sicherheitsventil *v* bei zu hohem Drucke Dampf ausströmen; ferner ist bei voll geöffnetem Hahne *h* das ganze Dampfschlangenrohr *r* mit Kesseldampf gefüllt und erhitzt den Raum zwischen *b* und *c* auf etwas mehr als 100°, so dass die bei *o* eintretende Luft leicht mit 100° Temperatur durch eine Anzahl Oeffnungen *f* in den eigentlichen Trockenraum gelangt, die auf den Sieben *s* locker aufgetragenen Stoffschichten durchströmt und durch den Dunstabzug *e* entweicht, bis der Stoff allmählich bei 100° trocken geworden ist. Das sich in dem Schlangenrohr *r* und zwischen den Mänteln *a* und *b* bildende Wasser sammelt sich im Condensationstopfe *i* und wird in ein untergestelltes Becken entleert (vgl. J. 1882. 475).

Fig. 313.



Auf die Beschreibung verschiedener Sortirapparate für Holzstoff[1]) ist zu verweisen. Desgl. auf die Neuerungen an Papiermaschinen[2]).

Zum schnellen Trocknen von Pappen will A. Rullmann in Zittau (*D. R. P. Nr. 28 393) die Schleudertrommel benutzen. Die feuchten Pappen werden senkrecht an dem Mantel der Siebtrommel herum zwischen dieser und einem zweiten Siebring von geringerer Weite aufgehängt oder aufgestellt und die warme Luft tritt in die Trommel durch ein in mehrere flachgedrückte Ausströmungsröhren auslaufendes Zuleitungsrohr ein. Durch die Centrifugalkraft wird bei der Drehung der Trommel eine schnelle Fortführung der mit Feuchtigkeit gesättigten Luft erzeugt, welche das rasche Trocknen der Pappen bedingt[3]).

Statt der Verwendung von Harzleim u. dgl. zur Papierleimung empfiehlt E. Muth in Karlsruhe (D. R. P. Nr. 25 757) Verbindungen des Caseïns mit Ammoniak, Ammoniumalbumin genannt. Zur Herstel-

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *529; 253 S. *21.
2) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *284.
3) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *406.

lung desselben werden 100 Kilogrm. möglichst trockenes Milchcaseïn mit 10 Kilogrm. gepulvertem Ammoniumcarbonat und 1 Kilogrm. Ammoniumphosphat durch einander gearbeitet, bis die blasige Beschaffenheit, welche durch vorhandene Milchsäure verursacht wird, nachlässt, die Masse ein gleichmässiges, von Klumpen freies Aussehen zeigt und die milchweisse Farbe sich in eine schwach gelbliche verwandelt hat. So lange sich Blasen bilden, ist Milchsäure vorhanden, mithin auch Albuminate in unlöslicher Form. Zur vollständigen Umwandelung des Caseïns in Ammoniumalbumin sind 15 bis 20 Stunden erforderlich. Leichter erfolgt diese Umwandelung durch Ammoniumhydrat; da sich jedoch hierbei eine in Wasser lösliche Oelseife bildet, welche das Papier durchscheinend macht und sich von der Flüssigkeit nur schwer trennen lässt, so ist Ammoniumhydrat nur dann zu verwenden, wenn in Folge mangelhafter Behandlung sich das Ammoniumalbumin nicht vollständig lösen sollte. Thonerdesalze scheiden das Albuminoid mit Thonerdehydrat ab; ebenso verhalten sich Magnesiasalze, nur ist bei letzteren die Ausscheidung keine vollständige. Vermöge des Verhaltens gegen Thonerdesalze lässt sich das Ammoniumalbumin zur Masseleimung im Holländer verwenden; die Behandlung ist ebenso wie bei Anwendung von Albuminoiden, d. h. in Verbindung mit Harzleim. — Soll das Ammoniumalbumin zur Oberflächenleimung des Papieres verwendet werden, so muss dessen Fettgehalt zuvor beseitigt werden, was am besten dadurch geschieht, dass man der verdünnten Lösung etwa 5 Proc. Paraffin zusetzt und das Ganze auf 50° erhitzt. Das geschmolzene Paraffin, mit der Flüssigkeit stark geschüttelt, nimmt alles Fett auf und scheidet sich aus der Oberfläche der Flüssigkeit nach dem Erkalten in Gestalt einer festen Scheibe ab. Die Verwendung des Ammoniumalbumins behufs der Oberflächenleimung ist ebenso wie diejenige der Albuminoide; nur muss das Papier auf wenigstens 130° erwärmt werden. Das so erhaltene Papier soll auch gegen Wasser widerstandsfähig sein.

Um dem Papier eine weisse Farbe zu ertheilen, wird empfohlen, dasselbe nach der Leimung mit Aluminiumsulfat und Harzseife mit Chlorbaryumlösung zu tränken, damit sich in der Faser Baryumsulfat bildet [1]).

Die Herstellung feuerbeständigen Papieres geschieht nach G. Meyer in Paris (D. R. P. Nr. 28 133) unter Benutzung von Asbest als Grundbestandtheil und mineralischer Leimung durch Natron- oder Kalisilicat im Stoff oder am fertigen Papier. Als feuerfeste Druckfarbe oder Tinte wird eine Vermischung von Mineralfarbenauflösung mit flüssigen Silicaten angewendet.

Nach W. Herre in Potsdam (D. R. P. Nr. 28 139) soll Papier oder Pappe dadurch gegen atmosphärische Einflüsse und Entflammung geschützt werden können, dass man die dafür bestimmten Stoffe im Holländer mit Salzlösungen zu Brei mahlt, z. B. mit einer

---

1) Monit. prod. chim. 1883 S. 242.

Lösung, welche in 1 Liter 15 bis 80 Grm. schwefelsaures Zink oder Chlorzink, oder aber ebenso viel Schwefelsäure nebst 250 Grm. salzsauren und essigsauren Kalk enthält. Je 100 Kilogrm. der so verarbeiteten Masse versetzt man dann mit 1 bis 5 Kilogrm. Talgseife, 1 bis 5 Kilogrm. Leim und 4 bis 16 Kilogrm. Alaun. Nach geschehener Mischung wird die Masse zu Papier oder Pappe verarbeitet, welche man aber vor dem Trocknen nochmals durch ein Bad von gleicher oder ähnlicher Zusammensetzung, wie für die erste Bearbeitung im Holländer angegeben ist, führt, um diejenigen Mengen an Imprägnirungsstoffen, welche die Masse auf dem Wege vom Holländer bis zu den Pressen durch das zuströmende, zur Verdünnung des Papierstoffes nothwendige Wasser eingebüsst hat, wieder zu ersetzen. Durch Tränken mit einer Catechulösung soll das Papier dann auch wetterfest werden.

Zur Herstellung von Löschpapier wird nach W. Rupp (Amer. P. Nr. 296 463) dem Papierbreie Infusorienerde zugesetzt. — Nach R. Fritsch in Prag (*D. R. P. Nr. 29 395) geht zur Herstellung von Pergamentpapier bestimmtes endloses Papier durch die folgenden hinter einander angeordneten Apparate: Pergamentirtrog, zweiten Säurekasten, Spülvorrichtung, alkalisches Bad, zweite Spülvorrichtung zum Trockencylinder und den Glättwalzen. Die pergamentirte Papierbahn geht vor dem Eintritt in den zweiten Säurekasten und in das alkalische Bad, sowie vor dem Auflaufen auf den Trockencylinder jeweilig durch regulirbare Kautschuk- oder Gummiwalzenpaare, von denen die Flüssigkeit abgepresst wird. — F. W. Ulfers in Berlin (D. R. P. Nr. 24 837) will Pergamentpapier für Zapfenlager verwenden.

Zur Herstellung des Sicherheitspapieres für Checks, Werthpapiere und Documente jeder Art wird nach F. Nowlan in London (D. R. P. Nr. 28 224) ein Blatt chemisches Papier an der unteren Seite an den für die Werthangabe bestimmten Stellen mit kräftigen Linien oder Verzierungen aus unlöslichem Farbstoffe (z. B. gemahlener Kohle oder Indischroth), welcher mit einem löslichen Bindemittel (z. B. Gummiarabicum) angerieben ist, versehen. Dies wird auf ein Blatt wasserdichten Papieres so geklebt, dass die mit Farbstoff behandelten Stellen desselben keinen besonderen Klebstoff erhalten. Durch etwa aufgebrachte Flüssigkeit wird der Klebstoff der Farbe gelöst, was zur kleksartigen Verbreitung derselben und Entstellung des Documentes, nicht aber zur Beseitigung der Werthangabe beiträgt (vgl. J. 1883. 1130).

Nach Koch in Neuffen (D. R. P. Nr. 28 744) werden Goldtapeten mit einem im wesentlichen aus einer Lösung von Gummi, Guttapercha und Colophonium in Benzol bestehenden Lack vorgedruckt und mit Goldpulver bestreut. Das überschüssige Goldpulver wird abgeschüttelt und die Tapeten werden auf einem heissen Cylinder oder überhaupt einem heissen Eisen schnell getrocknet.

Die Herstellung von Papierfässern wird beschrieben [1]).

---

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *503.

Nach einem Vorschlage von E. Prior[1]) dürfen enthalten 1 Grm. Farbe oder 100 Quadratcentim. bemaltes Holz oder 600 Quadratcentim. Papier, Tapete u. dgl.:

Baryumchlorid	0,0151 Grm.
Bleicarbonat	0,0025
Bleisulfat	0,0029
Bleiacetat	0,0029
Zinksulfat	0,0247
Zinkchlorid	0,0209
Kaliumbichromat	0,0056
Zinnchlorür	0,0160
Kupfersulfat	0,0045
Arsenige Säure	0,0026
Brechweinstein	0,0051

Der Polizeipräfekt von Paris hat eine Verordnung erlassen, nach welcher allen Fabrikanten und Händlern mit Lebensmitteln jeder Art verboten wird, die nachstehend bezeichneten Farben, wenn auch nur zur Verzierung von Einpackpapieren zu benutzen. An Mineralfarben werden für gefährlich erachtet: natürliches und künstliches Bergblau, Neugelb (Bleioxyd, Massicot), Mennige, Hellorange, das Oxychlorid des Bleies, Kasseler Gelb, Turner's Gelb, Pariser Gelb, Bleiweiss, Silberweiss, Neapelgelb, Bleivitriol, Chromgelb, Kölner Gelb und chromsaurer Baryt. Ferner Zinnober und die Arsenik haltigen Farben als: Arseniksaures Kupfer, Schnele's oder Schweinfurter Grün. Von nicht mineralischen Farben sind zu vermeiden: „Aconit Naples", Fuchsin und seine Abkömmlinge, ferner Farbmaterialien mit Nitroverbindungen, Pikrinsäure, Victoriagelb, Tropäolin, Xylidinroth u. dgl.

Nach dem Adressbuch der Maschinen-Papier- und Pappenfabriken, sowie der Holzstoff-, Strohstoff- und Cellulose-Fabriken des Deutschen Reiches, Oesterreich-Ungarns und der Schweiz, zusammengestellt von Güntter-Staib in Biberach, 10. Auflage, 1884/85 gibt es jetzt in:

	Papier- Fabriken	Papier- Maschinen	Holz- schleifereien	Strohstoff- fabriken	Holzzellstoff- fabriken
Deutschland	620 (+ 31)	826 (+ 38)	437 (+ 40)	42	39 (+ 18)
Oesterr.-Ungarn	193 (+ 6)	273 (+ 9)	150 (+ 9)	10 (+ 2)	17 (+ 4)
Schweiz	33 (+ 2)	43 (+ 2)	9	1	6 (+ 5)
Luxemburg	2	2	2	—	—

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Zunahme gegen die Ziffern der 9. Auflage (1883)[2]).

Tinte und Photographie.

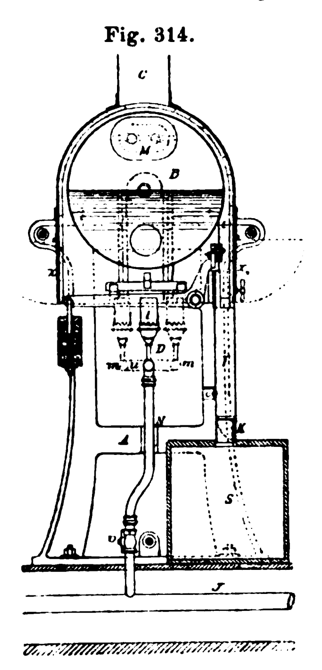
Nach R. Kayser[3]) sind zur Herstellung einer guten Schreib- oder Copirtinte Auflösungen von Blauholzextract weniger geeignet als frisch bereitete Abkochungen von Blauholz. Man kocht daher Blauholz wiederholt mit weichem Wasser aus und dunstet die Abkochung ein, bis

1) Papierzeit. 1884 S. 1477.
2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 S. 134 und 480.
3) Mittheil. des Bayer. Gewerbemuseums 1884 S. 113.

dieselbe erkaltet 1,028 spec. Gew. zeigt. Man löst hierauf 10 Grm. Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser auf, fügt dieser Lösung 100 Grm. krystallisirte schwefelsaure Thonerde, 200 Grm. Glycerin und 100 Grm. Kandizucker hinzu und erwärmt $^1/_2$ Stunde bis zum Sieden; die letztere Lösung wird nach dem Erkalten zu 10 Liter der Blauholzabkochung gefügt, hierauf noch 100 Grm. 50procentiger Essigsäure hinzugefügt. Die tüchtig durchgeschüttelte Mischung lässt man 1 Woche absetzen und giesst dieselbe klar ab. Die Tinte fliesst braunroth aus der Feder, wird in kurzer Zeit violettschwarz und besitzt ein gutes Copirvermögen.

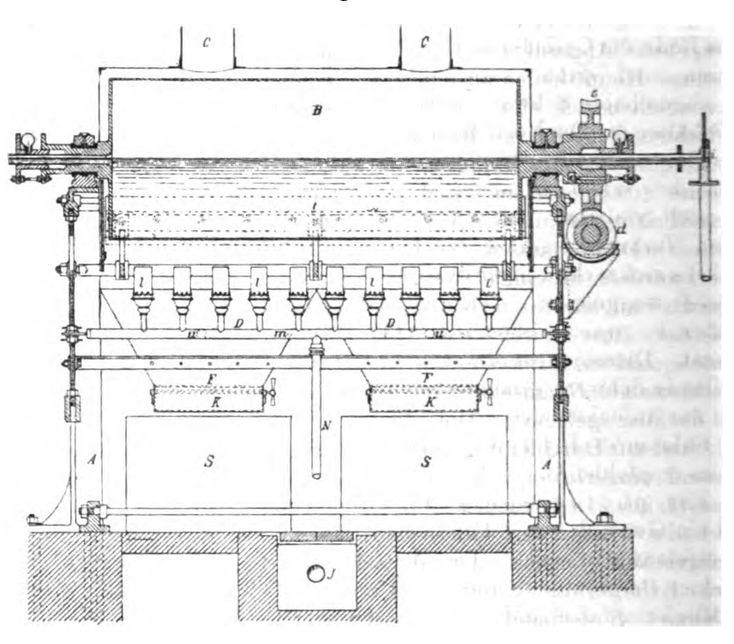
Der von Rob. Dreyer in Halle a. d. S. (*D. R. P. Nr. 29 261) angegebene Apparat zur Gewinnung von Lampenruss besteht in seinen Hauptheilen aus einer Reihe von Brennern *l* (Fig. 314 u. 315), über welchen sich eine mit Wasser gekühlte Blechtrommel *B* langsam umdreht und hierbei mit Russ bedeckt, der durch eine an die Trommel anliegende Schiene *t* abgestrichen wird und durch einen Trichter *F* in den Auffangkasten *S* fällt. Die Dämpfe und der nicht abgesetzte Russ werden in einen über dem Russapparate angebrachten Kasten abgesaugt und der Russ durch ein Abklopffilter zurückgehalten. Im Gestelle *A* ist die Blechtrommel *B* mittels Schneckengetrieb *c d* drehbar gelagert. Die Zapfen sind hohl und zur Durchleitung des Kühlwassers passend eingerichtet. Mit Hilfe eines im Kniestücke *i* steckenden Thermometers wird die Temperatur des Ablaufwassers nachgesehen, bezieh. der Wasserabfluss nach Erforderniss geregelt. Unter der Trommel *B* befindet sich das Lampensystem *D*, welches aus den Brennern *l*, dem Vertheilungsrohre *m*, dem Gummischlauche *N* und der Vorrichtung besteht, mit deren Hilfe die Brenner in senkrechter Richtung gehörig eingestellt werden können. Durch Zwischenstücke *u* aus Gummi lassen sich die Vertheilungsröhren bezieh. die Brenner neben einander oder verschränkt aufstellen, wie dies zur besseren Vertheilung des Russes am zweckmässigsten erscheint. Unterhalb des Gestelles *A* befindet sich in einem Kanale das Zuleitungsrohr *J*, von welchem aus der Zufluss des Brennstoffes zu den Brennern durch den Schlauch *N* mittels eines Hahnes *v* geregelt wird. Die Blechtrommel *B* ist in einem entsprechenden Abstande von einem Blechmantel umgeben, welcher mittels Handhaben auf den Gestellseitenwänden aufruht; den Untertheil dieses Mantels bilden die Klappen x und x_1, welche den Zutritt zu den Brennern *l* bezieh. zum Abstreich-

Fig. 314.



mechanismus gestatten. Die Abstreichschiene *t* wird durch Hebel und Gegengewichte stets gegen die kreisende Blechtrommel angedrückt, so dass der abgenommene Russ durch den Auffangtrichter *F* in das Sammelgefäss *S* herabfällt. Beim Auswechseln der Kästen *S* wird die Klappe *K* am unteren Ende des Trichters *F* zeitweilig geschlossen, so dass der Betrieb des Apparates nicht unterbrochen werden muss. Behufs etwaiger innerer Reinigung der Blechtrommel *B* ist dieselbe an einer Seite mit

Fig. 315.

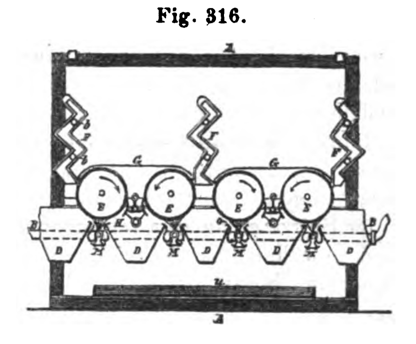


einem verschliessbaren Einstreichloche *M* versehen. — Um das sogen. Schwitzen des Fabrikraumes zu verhüten und denselben im Interesse der Gesundheit der Arbeiter zu lüften, sowie etwa an der Blechtrommel *B* vorbeistreichenden Russ aufzufangen und damit eine grössere Ausbeute zu erzielen und gleichzeitig die Nachbarschaft vor Russbelästigungen zu bewahren, werden die Dämpfe durch Rohrstutzen *C* in den zur Verhütung von Abkühlung mit Filz verkleideten und in der Mitte getheilten Holzkasten gesaugt. Jede Abtheilung des Kastens ist durch eine kleine Thür zugänglich gemacht und enthält einen Russfänger aus einem Gerippe, welches mit Flanell überzogen ist. Zur Vermeidung der Verstopfung der Flanellfilter durch den sich ansetzenden Russ dient eine selbstthätige Abklopfvorrichtung auf dem Deckel des Holzkastens, die mittels eines Riemens in Gang gesetzt wird. Um die Abklopffilter ohne Betriebsstörung ununterbrochen in Wirksamkeit zu erhalten, sind dieselben nebst

der sich aufschliessenden Abzugseinrichtung doppelt angeordnet und treten die Abklopffilter abwechselnd in Thätigkeit [1]).

Bei einem amerikanischen Apparate befinden sich in einem Kasten sich drehende Cylinder *E* (Fig. 316), unter denen je eine Lampe *M* brennt. Der sich auf den Cylindern sammelnde Russ wird mittels Schaber abgekratzt und fällt in den Vorrathsraum. Die Lampen erhalten durch das Rohr *B* das Oel zugeleitet. Zwischen je zwei Cylindern befindet sich ein Schaber, der hin- und herbewegt wird, und also von einem Ende der Cylinder nach dem anderen und dann zurückgeht. Das abgeschabte Schwarz fällt in die Behälter *D*. Der Verbrennungsraum ist oberhalb der Cylinder durch die Wand *G* abgegrenzt. Die noch viel Russ mit sich führenden Verbrennungsgase werden durch die zickzackförmigen Schornsteine *F* weggeleitet. Das sich hier absetzende Schwarz wird durch Schaber *b*, welche ebenso zickzackförmig wie die Schornsteine sind, entfernt. Dieselben werden von Zeit zu Zeit hin- und hergezogen. Das abfallende Schwarz gelangt ebenfalls in die Behälter *D*. Der Kasten *a* dient zur Aufnahme des sich am Boden etwa ansammelnden Schwarzes [2]).

Fig. 316.



Salzsaures Hydroxylamin wird als Entwickler für Gelatineplatten empfohlen [3]).

Für photographische Aufnahmen dunkler Räume wird ein Gemisch von 4 Th. chlorsaurem Kalium, 1 Th. Schwefel, 2 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Magnesiumpulver empfohlen. Die einzelnen Bestandtheile müssen für sich besonders pulverisirt werden, da die Mischung beim Reiben detonirend wirkt. Man mische nicht mehr als 40 bis 50 Grm. auf einmal. Die Mischung wird auf ein flaches eisernes Schälchen gelegt und entzündet, sobald der Apparat bereit steht [4]).

H. W. Vogel [5]) bespricht die Hilfsmittel, photographische Schichten für grüne, gelbe und rothe Strahlen empfindlich zu machen.

Eine grosse Anzahl Verfahren und Apparate für Photographen wurden patentirt bez. in den bez. Fachzeitschriften beschrieben (vgl. J. 1882. 1015; 1883. 1134).

---

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. *247.
2) Papierzeit. 1884 S. *1592.
3) Photograph. Archiv 1884 S. 303.
4) Photograph. Archiv 1884 S. 57.
5) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1196.

E. Liesegang[1]) bespricht eingehend die modernen Lichtpausverfahren.

Von Gebr. Leichtlin[2]) in Karlsruhe wird ein von D. Gestetner erfundener, Cyclostyle genannter Apparat zur Vervielfältigung von Schriften in den Handel gebracht, welcher auf einer ähnlichen Idee beruht wie Edison's Feder. Es wird nämlich ein Durchdruckbogen aus einem besonders vorbereiteten Papiere angefertigt, auf welchem die Schrift aus einer Menge kleiner Durchbrechungen gebildet wird. Dieser Durchdruckbogen wird dann auf gewöhnliches Papier aufgelegt und Druckfarbe durch denselben hindurchgerieben, wodurch die Schrift auf dem unteren Blatte wiederholt erscheint. Aber während bei Edison's Verfahren die Schrift durch eine von einem kleinen Elektromotore mit grosser Geschwindigkeit auf- und abgetriebene Nadel in den Durchdruckbogen eingestochen wird, benutzt man hier nur einen Halter mit einem in der Spitze gelagerten scharfzahnigen Stahlrädchen, welcher ganz wie beim gewöhnlichen Schreiben über das auf einer Zinkplatte liegende Papierblatt hingeführt wird. Hierbei schneidet das Rädchen die Schriftzüge derart in das Papier ein, dass dieselben aus lauter eng an einander gereihten parallelen Strichen zusammengesetzt sind. Von diesem Durchdruckbogen sollen dann bis zu 5000 Abdrücke in oben beschriebener Weise auf anderes Papier übertragen werden können, wobei die Zinkplatte ebenfalls als Unterlage benutzt wird. Die Schriftzüge besitzen ein eigenartiges Aussehen, da Grund- und Haarstriche nicht unterschieden sind.

Die vom französischen Ministerium für öffentliche Arbeiten verwendete sogen. Hektographenmasse, welche vorzügliche Resultate liefern soll, wird aus 100 Grm. gewöhnlichem Leim, 500 Grm. Glycerin, 25 Grm. feinem Baryumsulfat oder Kaolin und 375 Grm. Wasser hergestellt. Als Copirdinte wird eine concentrirte Lösung von Anilinviolett (Pariserviolett) empfohlen. Um die alte Schrift von der Masse ohne grossen Substanzverlust zu entfernen, setzt man dem Wasser etwas Salzsäure zu und wäscht mit kaltem Wasser nach, um auch die letzte Spur der Säure wieder zu entfernen. Das Besondere an dieser letzteren Vorschrift — der Kaolinzusatz — soll wesentlich zur Erhöhung der Dauer der Masse beitragen[3]).

---

1) E. Liesegang: Die modernen Lichtpausverfahren (Düsseldorf 1884).
2) Badische Gewerbezeit. 1884 S. 247.
3) Papierzeit. 1884 S. 974.

VII. Gruppe.

Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

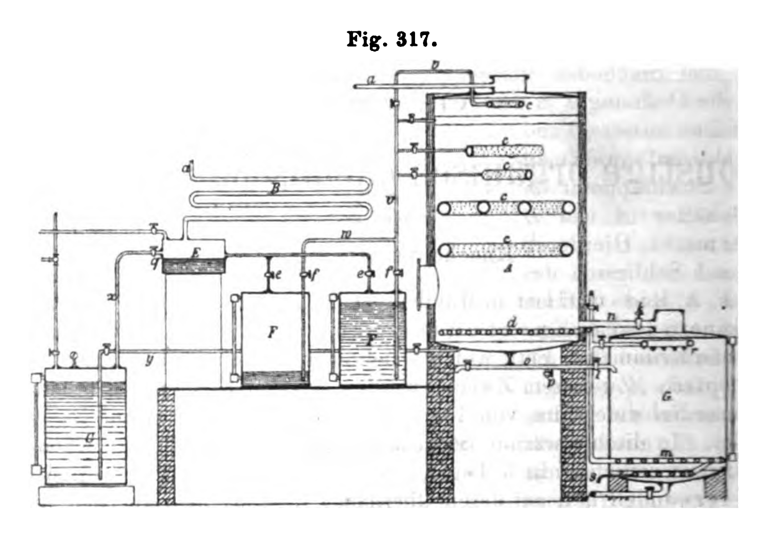
Knochenverarbeitung.

F. A. Rissmüller in Münden (D. R. P. Nr. 26 697) will die unzerkleinerten rohen Knochen in erwärmter Schwefelsäure auflösen und das aufschwimmende Fett, welches sich durch Reinheit auszeichnen soll, abschöpfen. Zu diesem Zwecke werden passend 3 Bleipfannen mit je 1 Tonne Schwefelsäure von 45° B., welche auf 60° erwärmt ist, verwendet. In diese erwärmte Säure wird eine bestimmte Menge Knochen gegeben, welche sich in 3 Tagen aufgelöst und in eine dünnflüssige Lösung verwandelt hat, auf deren Oberfläche das aus den Knochen abgeschiedene Fett sich befindet, welches mit flachen Gefässen abgeschöpft wird. Schwimmen noch einzelne harte Knochen, von Zähnen u. dergl. herrührend, auf der Oberfläche der Lösung, so füllt man dieselben in die nebenstehende Pfanne, in welcher sie noch einen Tag Zeit haben, sich aufzulösen. Man nimmt die drei neben einander stehenden Pfannen in der Weise in Arbeit, dass jeden Tag in einer Pfanne das Fett abgeschöpft und dann die Lösung weiter verarbeitet werden kann. Das abgeschöpfte Fett wird zum Entfernen der etwa noch daran haftenden Schwefelsäure mit warmem Wasser ausgewaschen. Die nach dem Abschöpfen des Fettes übrigbleibende Lösung wird durch Vermischen derselben mit irgend einem Calciumphosphate in Superphosphat mit löslicher Phosphorsäure und löslichem Stickstoff verwandelt.

Zum Entfetten der Knochen mittels Schwefelkohlenstoff o. dgl. füllt W. Schneider in Lehrberg (*D. R. P. Nr. 26 687) den Behälter *A* (Fig. 317 S. 1162) mit Knochen, drückt das Lösungsmittel aus dem Kessel *C* durch ein Rohr *y* hinein und lässt in die Schlange *d* Dampf eintreten. Sobald die entwickelten Dämpfe des Lösungsmittels nach *B* übergehen, wird der Dampf von *d* abgesperrt, worauf man die Hähne *k* und *l* öffnet. Das noch übrige flüssige Lösungsmittel, z. B. Benzin, tritt mit dem gelösten Fette durch Rohr *o* in das Gefäss *G*. Sobald die Dampfschlange *m* davon bedeckt ist, lässt man Dampf eintreten. Die entwickelten Benzindämpfe gehen durch Rohr *n* nach dem Apparate *A*,

durchziehen die Knochen und gehen durch Rohr *a* in den Kühler *B*. Das verflüssigte Lösungsmittel sammelt sich im Behälter *E* und gelangt durch Hähne *e* in die Gefässe *F*. Von hier wird die Flüssigkeit durch Röhren *v* oder *w* nach Oeffnen der Hähne in die Brauseröhre *c* des Apparates *A* gedrückt. Dabei wird die Einleitung von Benzindämpfen aus dem Behälter *G* nicht unterbrochen, so dass sich ein Kreisprocess

Fig. 317.

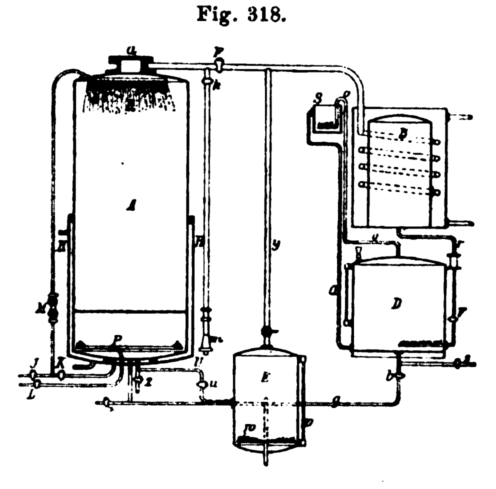


entwickelt. Die Benzinflüssigkeit aus *F* wird in den Kessel *A* getrieben, kommt hier zur Ausströmung, sickert dabei durch alle Materialschichten, den von unten her aufsteigenden und die Knochen stets warm haltenden Dämpfen begegnend und sich mit Fett aus den Knochen beladend, nach unten, um durch *o* nach *G* zu kommen. Hier wirkt sofort die Dampfschlange auf die Lösungsflüssigkeit, verwandelt sie in Dämpfe unter Ausscheidung des Fettes; die Dämpfe steigen nach *A* über, ziehen durch die Materialschichten empor und treten durch die Rohrleitung *a* nach dem Kühler *B* und durch *E* hindurch nach einem der Einströmungsdruckgefässe *F*, um demnächst wieder als Lösungsflüssigkeit in den Kessel *A* eingetrieben zu werden. Findet man bei Entnahme von Proben durch den Probirhahn *p*, dass der Kreisprocess lange genug angedauert hat, so schliesst man den Hahn *l* im Rohre *o*, ebenso die Hähne *f* und lässt die Verdampfung in *G* noch andauern, um die letzten Reste des flüchtigen Lösungsmittels wegzuschaffen. Hierbei geräth das Fett in *G* zum Sieden und hat das Bestreben, nach *n* hin überzuschäumen. Um dies zu hindern, benutzt man das Brauserohr *r* in *G*, durch welches man Dampf einleitet, welcher den Fettschaum niederwirft. Um die Fettabscheidung bez. Reinigung zu verstärken, lässt man zum Schlusse durch Rohr *s* Dampf in die Fettmasse eintreten. Alle diese Dämpfe steigen hernach durch *n* in den Apparat *A* und treiben hier das Benzin aus den Knochen

heraus, eine Arbeit, welche noch durch direkt in *A* geleiteten Dampf befördert werden kann. Die mit Benzin beladenen Dämpfe condensiren sich in der Rohrleitung *a*, treten in den Wasserabscheider *E* ein und die Benzinflüssigkeit geht, da die Hähne *f* geschlossen sind, bei Oeffnung des Hahnes *q* durch das Rohr *x* nach dem Kessel *C* über.

Bei dem in Fig. 318 dargestellten Apparate zum Entfetten und Entleimen von Knochen von H. Neumeyer in Nürnberg (*D. R. P. Nr. 26 882) ist der Extractor *A* mit Manometer, Vacuummeter und Siebboden versehen. Die zerkleinerten Knochen werden durch die Oeffnung *a* in den Kessel *A* gebracht, dieser geschlossen und alle Hähne ausser *F* und *k* geschlossen, worauf man mittels Strahlapparat *m* die Behälter *A* und *B* luftleer macht. Hierdurch wird nach Schliessen des Hahnes *k* und Oeffnen des Hahnes *b* das Lösungsmittel von Kessel *D* durch Rohr *g* nach *A* gesaugt; dann werden die Hähne *b* und *F* geschlossen, worauf man zwischen die Doppelwandung *H* Dampf einleitet, bis im Kessel *A* der gewünschte Druck erreicht ist. Nun werden die Hähne *F* und *V* geöffnet, so dass die Dämpfe des Lösungsmittels nach dem Kühler *B* übertreten und dort durch Zuführen von kaltem Wasser zwischen die Doppelwand condensirt werden. Die wieder in flüssigen Zustand verwandelten Lösungsmittel laufen durch das Verbindungsrohr *r* in den Kessel *D* zurück. Die mit dem condensirten Benzin aus *B* nach *D* übergetretenen Benzindämpfe treten theilweise durch die Röhre *o* nach dem Rückkühler *S*, werden hier noch vollständig condensirt und laufen durch *Q* ebenfalls nach dem Behälter *D* zurück. Der unbedeutende Rest der Lösungsmittel, welcher sich etwa noch in den Knochen im Kessel *A* befindet, wird mittels der Dampfbrause *P* unterhalb des Siebbodens in *A* nach dem Kühler *B* abgetrieben. Die alsdann in *A* gewonnenen Fette werden durch Rohr *U* nach dem Fettbehälter *E* abgelassen und dortselbst, nachdem der Hahn *u* geschlossen ist, durch eine Brause *w* wiederum erwärmt, um die dem Fette noch anhaftenden Lösungsmittel in Dampfform durch Rohr *y* nach dem Kühler *B*, von dort alsdann nach *D* überzuführen. Innerhalb des Fettbehälters werden die Fette in bekannter Weise gereinigt. Der Stand der Fette ist durch die Glasröhre *v* ersichtlich. Die Fette können alsdann in verschiedenem Zähigkeits-

Fig. 318.



grade und Güte abgelassen werden. Das durch Abtreiben der Lösungsmittelreste aus *A* und *E* nach *B* in Dampfform gelangte, hier condensirte und nach *D* abgeführte Wasser wird nun durch Rohr *s* aus *D* abgelassen. — Nachdem die Entfettung beendet ist und die Hähne *F* und *V* geschlossen sind, wird mittels Strahlapparat *M* aus irgend einem Gefässe durch Oeffnen von Hahn *J* und Schliessen von *K* so lange erwärmtes Wasser über die im Kessel *A* unter geringem Drucke befindlichen Knochen gegeben, bis das bei *Z* abfliessende Wasser rein genug erscheint. Hierauf wird eine gewisse Menge Oxalsäure oder Salzsäure als Macerationsmittel ebenfalls aus dem erwähnten Gefässe mittels Strahlapparat *M* und Brause *R* unter Druck auf die Knochen gegeben, wobei die Macerationsmittel die Knochen bespülen, theilweise aber auch von den Knochen angesaugt werden. Der sich unter dem Siebboden ansammelnde Rest der Säure wird nach Schluss des Hahnes *J* und Oeffnen von *K* mittels des Strahlapparates *M* von hier aus entnommen und abermals durch die Dampfbrause *R* oben aufgegeben. Je nach dem Alter des zu verarbeitenden Materials wird dies dann wiederholt. Ist die Maceration beendet, so wird der Hahn *K* geschlossen, durch Oeffnen von *L* der Dampfdruck im Kessel *A* bis auf 3 Atm. erhöht, dann der Hahn *L* geschlossen. Der Kessel *A* sammt seinem Inhalte bleibt eine gewisse Zeit stehen. Hierauf wird nach Oeffnen von *J* eine gewisse Menge heissen Wassers durch *M* und *R* den unter Druck befindlichen Knochen aufgegeben und der Hahn *J* alsdann geschlossen. Ergibt eine Probe, dass die Leimlösung nicht concentrirt genug ist, so nimmt man solche nach Oeffnen von *K* mittels Strahlapparat *M* unter dem Siebboden weg und gibt sie oben durch *R* wieder auf, so lange, bis sie genügend concentrirt erscheint. Alsdann wird *K* geschlossen und die Leimlösung durch Rohr *z* nach höher gelegenen Kühlgefässen gedrückt.

Zur Entfettung von Knochen will W. Büttner in Gummersbach (*D. R. P. Nr. 25011) einen dem Leuner'schen (J. 1882. 1016) ähnlichen Apparat verwenden [1]).

Ein Fabrikant von Knochenmehl [2]) stellt folgende Rechnung auf:

100 Kilogrm. Knochen kosten . . .	11,50 Mark
Arbeitslohn, Benzin, Fracht u. dgl. .	5,00
	16,50 Mark
Erhalten werden:	
33 Kilogrm. Knochenschrot	5,28 Mark
40 Kilogrm. Knochenmehl	6,00
1,5 Kilogrm. Hornabfall	0,14
5,5 Kilogrm. Fett	2,74
	14,16 Mark

Hieraus ergibt sich somit ein Verlust von 2,34 Mark. Empfohlen wird die Herabsetzung des Knochenpreises auf 8 Mark, des Zolles u. dgl.

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *414.
2) Chem. Zeit. 1885 S. 119 und 1485.

J. König[1]) fand in 9 Proben Knochenmehl bis 9 Proc. Wasser und, bezogen auf wasserfreie Substanz, folgende Procentzusammensetzung:

	Fett	Leim u. dgl.	Stickstoff	Asche	Phosphors.
A) Nach altem Verfahren entfettete, gedämpfte Knochenmehle.					
1) Ausgekocht und dann mit 1 Atm. gedämpft	12,77	31,13	4,35	56,10	21,04
Desgleichen andere Sorte	11,98	29,81	4,41	58,21	22,15
2) Desgleichen	9,70	30,37	4,49	59,93	21,65
3) Mit 1,5 Atm. gedämpft	10,56	33,08	4,45	56,36	23,06
4) Desgleichen	10,76	32,26	4,49	56,88	22,11
B) Nach den neueren Verfahren entfettete und gedämpfte Knochenmehle.					
5) Nach Leuner mit ungespannten Benzindämpfen entfettet und direkt gemahlen	8,53	33,98	4,87	57,49	22,05
6) Dasselbe, aber nach der Extraction noch 10 Minuten bei 3 Atm. gedämpft	2,29	30,24	4,54	67,47	26,49
7) Nach Seltsam durch Extraction mit Benzin (fein)	6,34	32,15	4,75	61,51	22,72
unter 1,25 Atm. entfettet und dann noch einem Dampfdrucke von 1,5 Atm. ausgesetzt (grob)	4,73	36,78	4,45	58,49	22,15
8) Nach Richters mit Benzin im Vacuum unter 1 Atm.	5,43	31,33	4,46	63,24	22,91

Die nach den neueren Verfahren behandelten Knochenmehle enthalten also weniger Fett aber mehr Stickstoff, sind somit landwirthschaftlich werthvoller als die nach dem älteren Verfahren hergestellten (J. 1881. 910; 1882. 1017; 1883. 1139).

Nach A. Reissmann[2]) wird Knochenmehl zuweilen mit Steinnussabfällen verfälscht. Zur Nachweisung derselben bringe man die mit der Lupe ausgesuchten verdächtigen Stücke auf ein möglichst blankes Platinblech, auf ein zweites zur Gegenprobe reines Knochenmehl von gleicher Feinheit. Nähert man ersteres Blech nun vorsichtig der Spitze einer Spiritusflamme, so fangen die Steinnussstückchen an zu kohlen und verbrennen bei weiterem Annähern plötzlich unter schnell wiederbeendetem Erglühen, bei grösseren Stückchen unter augenblicklicher Entflammung. Jedes einzelne Stückchen hinterlässt nach kurzem Glühen eine weisse, beim Aufdrücken mit dem Finger sich weich anfühlende Asche, welche sich sofort und leicht breit drückt. Ferner zeigt sich um jedes eingeäscherte Stückchen in Folge der plötzlichen Verbrennung auf dem blanken Platinbleche ein mattweisser ringförmiger Anflug, welcher um ein verbranntes Knochenstückchen nicht erscheint. Letztere Stückchen verbrennen auf dem Bleche weit langsamer, bleiben länger kohlig und hinterlassen ein hart sich anfühlendes weisses Aschestückchen, welches die ursprüngliche Form des Knochensplitters deutlich beibehält, während die Asche von Steinnuss nicht in der Form des Stückchens verbleibt, sondern bedeutend zusammensintert. — Das Uebergiessen

1) Chem. Zeit. 1885 S. 503.
2) Pharm. Centralh. 1884 S. 256.

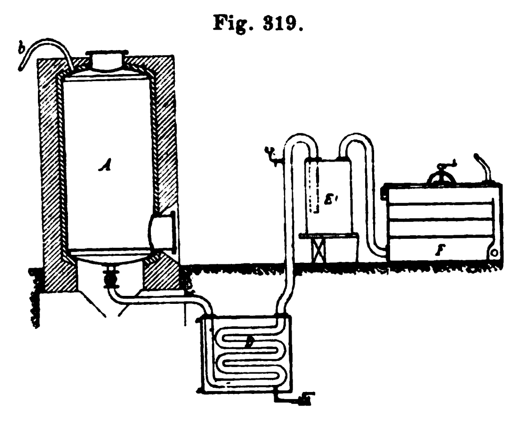
der Probe mit concentrirter Schwefelsäure gibt keine verlässlichen Anhaltspunkte.

C. Töllner[1]) kocht das fragliche Knochenmehl mit verdünnter Salzsäure und schüttet das Gemenge auf Fliesspapier aus. Man erkennt dann mit der Lupe deutlich neben schwarzen und gelatinösen gelben Gewebetrümmern, etwa vorhandenen Sandkörnern und anderen mineralischen Beimengungen die schön weissen, harten Steinnusstheilchen von quarzartigem Aussehen und oftmals faserigem Bruche.

T. F. Hanausek[2]) empfiehlt dagegen die mikroskopische Prüfung. Ferner färbt sich Steinnusspulver mit Jod und Schwefelsäure blau, mit Chlorzinkjod blauviolett, Knochenmehl nicht.

A. Zwillinger in Wien (*D. R. P. Nr. 28613) will zum Verkohlen der Knochen mit überhitztem Wasserdampfe unter Gewinnung der Nebenprodukte einen grossen eisernen, mit Isolirmasse umgebenen Behälter *A* (Fig. 319) mit den Knochen füllen, während durch Rohr *b* überhitzter Wasserdampf zugeführt wird. Die entwickelten Dämpfe entweichen durch die Kühlschlange *D* nach eisernen Waschgefässen *E* zum Gasreiniger *F*. — Zur Wiederbelebung des Spodiums in den Zuckerfabriken lässt man Dampf von 2 Atm. aus einem Kessel in einen starken gusseisernen Ueberhitzer treten. Die dem direkten Feuer ausgesetzten Gussröhren werden vor dem Durchbrennen dadurch geschützt, dass man dieselben vor der Zusammenstellung des Apparates mehrere Male mit einer aus 2 Th. Lehm und 1 Th. Kieselguhr bestehenden Mischung, welche in sehr dünnem, wässerigem Syrupe aufgeschwemmt sind, bestreicht. Es entsteht hierdurch ein dünner Ueberzug, welcher sehr fest haftet und das Rohr von aussen gegen die Flammen schützt. Die Innenseite des Rohrsystemes soll im Laufe der Zeit von einer sehr fest anliegenden Schicht von krystallisirtem Eisenoxyde überzogen werden, wodurch jede weitere Zerstörung des Eisens verhindert wird.

Fig. 319.

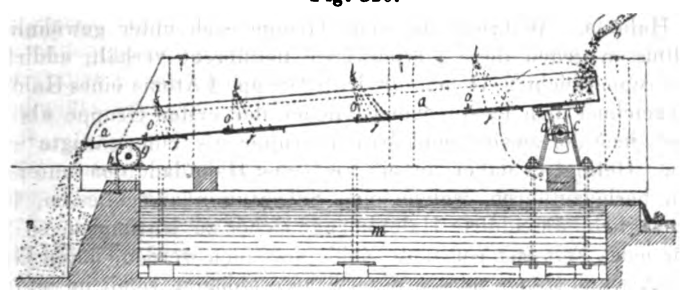


Bei der Spodiumwaschmaschine von A. Konradi in Wien (Oesterr. P. v. 9. Juli 1884) ruht der geneigte, innen glatte Trog *a* (Fig. 320 S. 1167), in dessen oberes Ende aus der Rinne *b* allmählich die zu

1) Pharm. Centralh. 1884 S. 292.
2) Pharm. Centralh. 1884 S. 329.

waschende Knochenkohle fällt, mittels Lagerböcke *c* auf einer Kurbelwelle *d*. Am unteren Ende ist der Trog mit zwei wellenförmigen Schienen *g* versehen, welche auf Rollen *h* ruhen. Durch Drehung der Kurbelwelle *d* erhält somit der Trog eine Rüttelbewegung in der Längsrichtung und in lothrechtem Sinne. Der Boden des Troges *a* ist aus Siebblechen *j* hergestellt und über jedem Siebbleche läuft quer über den Trog ein von der Druckwasserleitung ausgehendes Rohr *l*, welches so durchlocht ist,

Fig. 320.



dass die austretenden feinen Wasserstrahlen etwas gegen das obere Trogende zu gerichtet sind. Für das durch die fein gelochten Siebbleche *j* durchfliessende, das staubförmige Spodium und die Verunreinigungen mitführende Wasser ist ein Sammelbecken *m* mit entsprechendem Abflusse vorhanden; das gereinigte Spodium sammelt sich in einem Becken *n* am unteren Ende des Troges *a*. Um das Spodium auf den Siebblechen *j*, auf welchen das eigentliche Waschen desselben stattfindet, länger zurückzuhalten, sind am unteren Rande dieser Siebbleche kleine Winkeleisen *o* angenietet [1]).

Zur Herstellung eines Ersatzmittels für Knochenkohle werden nach E. Unger in Berlin (D. R. P. Nr. 24341) thierische Abfälle (altes Leder, Abgang der Abdeckereien u. s. w.) in geschlossenen Retorten verkohlt, die stickstoffreiche Kohle mit gemahlenem und zerkleinertem Bimstein und hydraulischem Kalk gemengt und geformt. Nach längerer Zeit erhärtet das sehr poröse Gemenge. Anstatt thierischer werden auch pflanzliche Abfälle, z. B. Rübenschnitzel, vorgeschlagen.

Fette und Glycerin.

Hübl [2]) gibt ein allgemein brauchbares, empfehlenswerthes Verfahren zur Untersuchung der Fette. Fast alle Fette enthalten Glieder aus drei verschiedenen Gruppen von Fettsäuren: Säuren von der Form „Essigsäure“ (Stearin-Palmitinsäure), von

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. 435.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 281.

der Form „Acrylsäure“ (Oel-Erucasäure) und von der Form „Tetrolsäure“ (Leinölsäure). Es ist wahrscheinlich, dass die relative Menge jeder dieser Säuren in einem Fette eine innerhalb gewisser Grenzen bestimmte, in verschiedenen Fetten eine verschiedene ist und dass durch das gegenseitige Verhältniss derselben ein grosser Theil jener charakteristischen Eigenschaften bestimmt wird, welche die Brauchbarkeit der Fette bei den verschiedenen Verwendungen bedingen. Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, zeigen aber diese drei Gruppen von fetten Säuren einen sehr charakteristischen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Haloïde. Während die erste Gruppe sich unter gewöhnlichen Verhältnissen gegen diese Körperklasse indifferent verhält, addirt die zweite Gruppe leicht 2 Atome, die dritte Gruppe 4 Atome eines Haloïdes. Man bezeichnet dem entsprechend Glieder der ersten Gruppe als „gesättigte“, jene der zweiten und dritten Gruppe als „ungesättigte“ fette Säuren. Gelingt es daher an ein Fett eine Haloïdaddition unter Umständen herbeizuführen, welche eine Substitution ausschliessen, ist es ferner möglich, die addirte Haloïdmenge sicher zu bestimmen, so muss eine für jedes Fett fast constante Zahl gewonnen werden, deren Grösse von der Art und Menge ungesättigter Säuren abhängt, somit im innigsten Zusammenhange mit der Constitution des Fettes steht. Da überdies die Molekulargrösse der natürlich vorkommenden ungesättigten fetten Säuren eine verschiedene ist, so muss auch aus diesem Grunde die Menge des addirten Haloïdes bei verschiedenen Fetten ungleich gross ausfallen. Theoretisch sollen die in den Fetten vorkommenden ungesättigten Säuren folgende Mengen Jod addiren:

Namen der fetten Säuren	Formel	Zahl der doppelten Bindungen	100 Grm. der Säuren addiren Jod
Hypogäsäure	$C_{16}H_{30}O_2$	1	100,00 Grm.
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	1	90,07
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	1	75,15
Ricinölsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	1	85,24
Leinölsäure	$C_{16}H_{28}O_2$	2	201,59

Von den Haloïden wäre die Verwendung von Jod für den genannten Zweck aus zahlreichen Gründen unbedingt bequemer und passender als jene von Brom oder Chlor. Versuche zeigten jedoch bald, dass Jod bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf Fette einwirkt, bei hoher Temperatur aber in seinen Wirkungen höchst ungleichmässig und eine glatte Reaction in oben angedeutetem Sinne unter diesen Umständen nicht herbeizuführen ist. Eine in jeder Beziehung zufriedenstellende Wirkung zeigt aber eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid. Dieses Gemisch reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die ungesättigten Fettsäuren unter Bildung von Chlor-Jod-Additionsprodukten und lässt gleichzeitig anwesende gesättigte Säuren vollständig unverändert. Das Gemisch wirkt in gleicher Weise auf die freien Fettsäuren wie auf die Glyceride, ein Umstand, welcher im Vereine mit der leichten maassanalytischen Jodbestimmung diese Untersuchungsmethode zu einer äusserst einfachen gestaltet. — Man hat daher zur

Bestimmung der Jodmenge, welche ein Fett zu addiren vermag, eine abgewogene Probe mit einer gemessenen überschüssigen Menge einer alkoholischen Jod-Quecksilberchlorid-Lösung von bekanntem Gehalte zu behandeln, nach Ablauf der Reaction mit Wasser zu verdünnen und unter Zusatz von Jodkalium das im Ueberschusse vorhandene Jod maassanalytisch zu bestimmen. Es ist vom praktischen Standpunkte ganz gleich, ob nur Jod, oder ob Jod und Chlor und in welchem Verhältnisse beide in die Verbindung eingetreten sind, da bei der maassanalytischen Bestimmung unter obigen Umständen beide Elemente ganz gleichwerthig sind. Das durch Schwefelkohlenstoff ausgezogene Produkt, welches bei der Reaction der Jod-Quecksilberchlorid-Lösung auf reine Oelsäure gebildet wurde, stellt eine farblose Verbindung von schmalzartiger Zähigkeit dar, welche sich bald unter Jodabscheidung bräunt. Die Bestimmung der Chlor- und Jodmenge, sowie das Sättigungsverhältniss bezüglich Aetzkali liessen die Verbindung als Chlorjodstearinsäure erkennen, welcher die Formel $C_{18}H_{34}O_2JCl$ zukommt. Die Produkte, welche bei der Einwirkung obiger Lösung auf Fette entstehen, sind dickflüssige oder firnissartige farblose Massen, welche im Allgemeinen ein ähnliches Verhalten zeigen wie das ursprüngliche Fett. — Versuche haben ergeben, dass, um die Wirkung des gesammten Jodes auszunützen, auf je 2 Atome desselben mindestens 1 Mol. Quecksilberchlorid nöthig ist. Da die meisten Fette in Alkohol schwer löslich sind, so gibt man, um die Reaction zu erleichtern, zweckmässig einen Zusatz von Chloroform, welcher sich gegen die Jodlösung vollkommen indifferent verhält. Die alkoholische Jod-Quecksilberchlorid-Lösung besitzt leider die unangenehme Eigenschaft einer nur geringen Beständigkeit. Offenbar wirkt das Jod unter diesen Bedingungen zwar sehr träge, aber doch auf den Alkohol ein. Eine frisch bereitete Lösung zeigte den Titer 1 Kubikcentim. = 0,01900 Grm. Jod, nach 10 Tagen 0,01715, nach 20 Tagen 0,01552, nach 30 Tagen 0,01451, endlich nach 40 Tagen 0,01410 Grm. Der Jodgehalt sinkt somit allmählich, jedoch nicht proportional der Zeit, sondern im Anfange rasch, dann nur sehr langsam. In Folge dieses Umstandes ist es nöthig, mit jeder Versuchsreihe auch eine Titerstellung zu verbinden.

Zur Durchführung der Versuche sind erforderlich: 1) Jod-Quecksilberchlorid-Lösung. Es werden einerseits etwa 25 Grm. Jod in 500 Kubikcentim., andererseits 30 Grm. Quecksilberchlorid in der gleichen Menge 95procentigen fuselfreien Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nöthig, filtrirt und sodann beide Flüssigkeiten vereint. Wegen der anfangs stattfindenden raschen Aenderung des Titers, welche wahrscheinlich durch fremde Stoffe im Alkohol bedingt wird, kann die Flüssigkeit erst nach 6- bis 12stündigem Stehen in Gebrauch genommen werden. Diese Lösung soll in der Folge der Einfachheit halber als „Jodlösung“ bezeichnet werden. — 2) Natriumhyposulfitlösung. Man verwendet zweckmässig eine Lösung von etwa 24 Grm. des Salzes in 1 Liter Wasser. Der Titer wird mit reinem sublimirtem

Jod bestimmt. Die Lösung ist bekanntlich als haltbar zu betrachten, sobald es nicht auf äusserst genaue Bestimmungen ankommt, was hier durchaus nicht der Fall ist. — 3) Chloroform, welches vor seiner Verwendung auf die Reinheit geprüft werden muss, wozu man etwa 10 Kubikcentim. desselben mit 10 Kubikcentim. der Jodlösung versetzt und nach 2 bis 3 Stunden die Jodmenge sowohl in dieser Flüssigkeit, als auch in 10 Kubikcentim. der Vorrathslösung maassanalytisch bestimmt. Erhält man in beiden Fällen vollkommen übereinstimmende Zahlen, so ist das Chloroform brauchbar. — 4) Jodkaliumlösung und zwar eine wässerige Lösung im Verhältnisse 1:10. — 5) Stärkelösung, d. h. ein frischer 1procentiger Kleister. — Das Abwägen des Fettes geschieht am besten in einem kleineren leichten Glase. Man entleert das Fett wenn nöthig nach dem Schmelzen in eine etwa 200 Kubikcentim. fassende, mit Glasstopfen versehene Flasche und wägt das Gläschen nochmals sammt dem noch anhaftenden Fette. Die Grösse der Probe richtet sich nach der voraussichtlichen Jodabsorption. Man wählt von trocknenden Oelen 0,2 bis 0,3, von nicht trocknenden 0,3 bis 0,4 bezieh. von festen Fetten 0,8 bis 1,0 Grm. Das Fett wird sodann in etwa 10 Kubikcentim. Chloroform gelöst, worauf man 20 Kubikcentim. „Jodlösung" zufliessen lässt. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar sein, so wird noch etwas Chloroform zugesetzt. Tritt binnen kurzer Zeit eine fast vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit ein, so wäre dies ein Zeichen, dass keine genügende Menge Jod vorhanden ist; man hat in diesem Falle mittels einer Pipette noch 5 oder 10 Kubikcentim. Jodlösung zufliessen zu lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit nach 1½ bis 2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint. — Nach der angegebenen Zeit ist die Reaction vollendet und es wird nun die Menge des noch freien Jodes bestimmt. Man versetzt daher das Reactionsprodukt mit 10 bis 15 Kubikcentim. Jodkaliumlösung, schwenkt um und verdünnt mit etwa 150 Kubikcentim. Wasser. Ein Theil des Jodes ist in der wässerigen Flüssigkeit, ein anderer im Chloroform, welches sich beim Verdünnen abgeschieden und das jodirte Oel gelöst hat, enthalten. Man lässt jetzt aus einer in 0,1 Kubikcentim. getheilten Bürette unter oftmaligem Umschwenken so lange Natronlösung zufliessen, bis die wässerige Flüssigkeit sowie die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und die Operation durch vorsichtigen Natronzusatz und öfteres Schütteln bei geschlossener Flasche vollendet. Unmittelbar vor oder nach der Operation werden 10 oder 20 Kubikcentim. der Jodlösung unter Zusatz von Jodkalium und Stärkekleister in bekannter Weise titrirt. Die Unterschiede dieser beiden Bestimmungen geben bei Berücksichtigung des Titers der Natronlösung die vom Fette gebundene Jodmenge. Man gibt die gefundene Jodmenge zweckmässig in Procent des Fettes an und es soll diese Zahl der Einfachheit halber als „Jodzahl" bezeichnet werden. — Während bei den freien Fettsäuren selbst bei sehr geringem Jodüberschusse die Jodirung eine voll-

kommene ist, muss bei Fetten die Jodlösung unbedingt in genügendem Ueberschusse vorhanden sein, da sonst zu niedrige Zahlen erhalten werden. Ist jedoch Jod in genügender Menge anwesend, so sind die Ergebnisse unabhängig von der Concentration der Lösung und einem etwaigen Ueberschusse an Quecksilberchlorid; sie bleiben auch dieselben, wenn die Titrirung innerhalb 2 bis 48 Stunden vorgenommen wird. — Folgende Tabelle (S. 1172 u. 1173) enthält die bei der Jodirung einer Anzahl reiner Fette gewonnenen Ergebnisse. Gleichzeitig wurde bei der Mehrzahl der Oelproben die Abscheidung der fetten Säuren und Bestimmung ihres Schmelz- und Erstarrungspunktes vorgenommen, da diese im Vereine mit den Jodzahlen oft werthvolle Aufschlüsse über die Natur eines Fettes geben. Zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes wurde die Probe in ein etwa 7 Millim. weites Proberöhrchen gebracht und mit Hilfe eines eingesenkten, sanft hin und her bewegten Thermometers jene Temperaturen beobachtet, bei welchen einerseits die Masse vollkommen klar wurde, andererseits die Bildung einer wolkigen Trübung eintrat. Wie ersichtlich, geben die trocknenden Oele die höchsten Jodzahlen, dann folgen die unbestimmten und nicht trocknenden Pflanzenöle, weiter die flüssigen und schmalzartigen Thierfette, endlich die festen Fette. Aus der Jodzahl darf jedoch selbstverständlich kein unbedingter Schluss auf die Trocknungsfähigkeit eines Oeles gezogen werden, da einerseits die relative Menge der festen Fettsäure, andererseits auch das Molekulargewicht der ungesättigten Säuren bei Oelen verschiedener Abstammung verschieden ist. Im Allgemeinen aber nimmt mit der Jodzahl auch die Trocknungsfähigkeit zu und die Fähigkeit ab, Elaïdin zu bilden.

Die Zusammenstellung in Tabelle S. 1174 gibt eine Uebersicht der Fette nach der Grösse ihrer Jodzahlen in Gruppen getheilt. Als Jodzahlen, Schmelz- und Erstarrungspunkte sind die vom Verf. bestimmten mittleren Werthe angeführt, während Verseifungszahl und Essigsäurelöslichkeit den von E. Valenta (S. 1179) veröffentlichten Arbeiten entnommen sind.

Alle dem Pflanzenreiche entstammenden Oele zeigen somit das bemerkenswerthe Verhalten, dass die eingetretene Jodmenge nicht den in gewöhnlicher Weise (durch Aetherauszug der Bleiseife) bestimmten Oelsäure-Procenten entspricht, sondern ganz bedeutend höher liegt. Insbesondere ist das Verhalten der Cruciferenöle merkwürdig, da die Jodabsorption der Erucasäure nur 75,15 beträgt, während die Rüböle 100 Jod aufnehmen. Diese vermehrte Jodabsorption kann nicht durch zufällige, nebensächliche Bestandtheile bewirkt werden, sondern sie muss wegen der Constanz der Jodzahlen ihre Ursache in der Constitution des Fettkörpers selbst haben. Da nun im Allgemeinen mit der Jodzahl die Trocknungsfähigkeit der Oele zunimmt, so ist es wahrscheinlich, dass die vermehrte Jodabsorption von Gliedern aus der Reihe der Leinölsäure stammt. Die Schwankungen der Jodzahlen bei derselben Gattung von Oelen dürften in erster Linie durch die etwas wechselnde Menge ungesättigter Fettsäuren bedingt sein. Da nun andererseits der Schmelzpunkt der aus dem Oele abgeschiedenen fetten Säuren von der verhält-

Name und Herkunft des Fettes	Jodzahl	Die Fettsäure schmilzt bei	Die Fettsäure erstarrt bei
Leinöle			
15 Jahre altes Oel	156	17,0°	13,5°
Oberösterreich I	157	—	—
Schlesien	158	—	—
Oberösterreich II	159	17,5	13,5
aus dem ungarischen Handel	160	16,5	13,0
Hanföl aus d. ungarischen Handel	143	—	—
Nussöle			
in Wien gepresst	142	20,0	16,0
aus Bayern bezogen	144	—	—
Mohnöle			
von Gounelle (Marseille)	135	19,0	16,0
aus Deutschland bezogen I	136	—	—
Desgleichen II	137	22,0	17,0
Rüllöl aus Ungarn bezogen	133	20,0	15,7
Kürbiskernöl			
rohes Oel, ungarischer Herkunft	121	28,0	24,5
Sesamöle			
von Gounelle (Marseille)	105	24,5	21,0
aus dem Wiener Handel I	106	—	—
Desgleichen II	107	27,0	23,0
Desgleichen III	108	26,5	23,0
Arachisöle			
von J. Stettner in Triest	101	28,5	24,7
aus dem Wiener Handel	105	27,0	23,0
Cottonöle			
von Marseille bezogen	105	38,0	34,0
„ J. Stettner „	106	35,0	30,0
„ Hull „	108	32,0	27,5

Name und Herkunft des Fettes	Jodzahl	Die Fettsäure schmilzt bei	Die Fettsäure erstarrt bei
Rüböle			
aus dem Wiener Handel I	97,0	—	—
Desgleichen II	98,0	—	—
aus Schlesien	98,1	21,5°	14,0°
15 Jahre altes Oel	100	—	—
aus dem Wiener Handel III	100	—	—
rohes Rüböl, Ungarn	100	20,5	12,0
„ Rapsöl „	104	18,5	10,5
aus der Welser Oelfabrik	105	—	—
rohes Hederichöl, Ungarn	105	—	—
Aprikosenkernöl			
von J. Stettner (Triest)	102	—	—
aus der k. k. Hofapotheke:			
frisch gepresst	99,8	4,5	0,0
in Wien gepresst	99,1	—	—
Mandelöle			
aus der k. k. Hofapotheke:			
aus süssen Bari-Mandeln	97,5	14,0	5,0
„ „ Avola-Mandeln	99,0	—	—
„ bitteren Candia-Mandeln	98,9	—	—
Ricinusöl			
aus italienischem Samen	84,0	—	—
aus dem Wiener Handel I	84,3	—	—
Desgleichen II	84,4	13,0	2,5
aus Italien bezogen, farblos	84,6	—	—
aus Italien bezogen, gelblich	84,7	—	—

Name und Herkunft des Fettes	Jodzahl	Die Fettsäure schmilzt bei	Die Fettsäure erstarrt bei
Olivenöle			
Speiseöl Nizza	81,6	26,5°	20,5°
„ Livorno	81,8	26,5	20,2
„ Südfrankreich	81,8	26,0	20,5
Baumöl Dalmatien I	81,8	—	—
Desgleichen II	82,1	26,5	21,8
Speiseöl von J. Stettner	82,2	26,5	22,0
„ Lucca	82,2	—	—
Baumöl Durazzo	82,7	25,5	20,5
Speiseöl Bari	82,7	—	—
Baumöl Dalmatien III	82,7	—	—
„ Jaffa	83,7	26,5	22,0
Speiseöl Dalmatien	83,9	26,0	21,8
Baumöl „ IV	84,0	26,0	22,0
„ Candia	84,5	24,0	20,0
„ Valona	84,5	—	—
Olivenkernöl aus Italien bezogen	81,8	—	—
Knochenöle			
Ochsenfussöl	66,0	—	—
aus dem Wiener Handel	70,0	30,0	28,0
Schweineschmalz			
im Laboratorium ausgeschmolzen	57,6	—	—
aus dem Wiener Handel	60,0	—	—
Kunstbutter von Sarg in Liesing	55,3	42,0	39,8
Palmfett			
aus dem Wiener Handel	52,4	—	—
aus der Brünner Kerzenfabrik	50,4	—	—

Name und Herkunft des Fettes	Jodzahl	Die Fettsäure schmilzt bei	Die Fettsäure erstarrt bei
Lorbeeröl von Triest bezogen	49,0	27,0°	22,0°
Talg			
Presstalg	16,6	52,0	51,5
aus dem Wiener Handel	39,2	—	—
im Laboratorium ausgeschmolzen	40,0	45,0	43,0
Rognolatotalg	18,8	48,0	47,0
Wollschweissfett	36,0	—	—
Cacaobutter von J. Stettner (Triest)	34,0	52,0	51,0
Muskatbutter	31,0	42,5	40,0
Butterfett			
1 Jahr alte Butter (sehr ranzig)	30,9	—	—
Wiener Marktbutter I	32,7	—	—
Desgleichen II	35,1	—	—
Schlesische Butter I	31,9	38,0	35,8
Desgleichen II	32,4	—	—
Desgleichen III	29,4	—	—
aus der Wiener Molkerei	31,7	—	—
sehr harte Butter	26,0	—	—
Cocosnussfett, frisch	8,9	—	—
Japanwachs	4,2	—	—

Charakter des Fettes	Name des Fettes	Jodzahl	Gefundene Grenzwerthe für die Jodzahl	die Fettsäure schmilzt bei	die Fettsäure erstarrt bei	Verseifungswerthe	Lösung in gleichen Th. Eisessig (1,0562) trübt sich bei
I trocknend	Leinöl	158	156 bis 160	17,0°	13,3°	194,3	—
II trocknend	Hanföl	143	—	19,0	15,0	193,1	—
	Nussöl	143	142 bis 144	20,0	16,0	196,0	—
	Mohnöl	136	135 „ 137	20,5	16,5	194,6	—
	Rüllöl	133	—	20,0	15,7	186,0	110°
	Kürbiskernöl	121	—	28,0	24,5	189,5	108
III unbestimmt	Sesamöl	106	105 bis 108	26,0	22,3	190,0	107
	Cottonöl	106	106 „ 108	27,7	30,5	195,0	110
	Arachisöl	103	101 „ 105	27,7	23,8	191,3	112
	Rüböl	100	97 „ 105	20,1	12,2	177,0	unlöslich
IV nicht trocknend	Aprikosenkernöl	100	99 bis 102	4,5	0,0	192,9	114
	Mandelöl	98,4	97,5 „ 98,9	14,0	5,0	195,4	110
	Ricinusöl	84,4	84,0 „ 84,7	13,0	3,0	181,0	kalt löslich
	Olivenöl	82,8	81,6 „ 84,5	26,0	21,2	191,7	85 bis 111
	Olivenkernöl	81,8	—	—	—	188,5	kalt löslich
V	Knochenöl	68,0	66,0 bis 70,0	30,0	28,0	—	—
	Schweineschmalz	59,0	57,6 „ 60,0	—	—	195,9	—
	Kunstbutter	55,3	—	42,0	39,8	—	—
VI	Palmfett	51,5	50,4 bis 52,4	47,8	42,7	202,2	23
	Lorbeeröl	49,0	—	27,0	22,0	—	26,5
	Talg	40,0	—	45,0	43,0	196,5	95
	Wollschweissfett	36,0	—	41,8	40,0	170,0	—
	Cacaobutter	34,0	—	52,0	51,0	—	105
	Muskatbutter	31,0	—	42,5	40,0	—	27
	Butterfett	31,0	26,0 bis 35,1	38,0	35,8	227,0	—
VII	Cocosnussöl	8,9	—	24,6	20,4	261,3	40
	Japanwachs	4,2	—	—	—	222,0	—

nissmässigen Menge der flüssigen Fettsäure abhängig ist, so muss derselbe in einem gewissen Zusammenhange mit den Jodzahlen stehen. Thatsächlich zeigt sich auch meistens mit Zunahme der Jodzahl ein Sinken des Fettsäure-Schmelzpunktes; doch ist es immerhin leicht möglich, dass dieser Zusammenhang durch geringe Mengen zufälliger Verunreinigungen, sowie durch Schwankungen des Glyceringehaltes verdeckt wird. Der Zusatz eines Mineralöles muss bei allen Fetten ein Sinken der Jodzahl bedingen, welches im Einklange mit dem Fallen der Verseifungszahl stehen muss. — Das Leinöl steht mit seiner hohen Jodzahl völlig vereinzelt da. Jeder Zusatz eines fremden Oeles muss eine Abnahme in der Jodabsorption bedingen. Eine vielleicht mögliche Verfälschung mit Cottonöl oder einem Mineralöle wäre bei etwa 10 bezieh. 5 Proc. sicher nachzuweisen. Ein zu Firniss gekochtes Leinöl zeigt eine etwas geringere Absorption, während der Schmelzpunkt der Fettsäuren etwas höher liegt. Ein Leinöl von der Jodzahl 156 gab nach der Umwand-

lung in Firniss 148, während der Fettsäure-Schmelz- und Erstarrungspunkt auf 17,5 bezieh. 23 stieg. Als Verseifungswerth wurde 186 erhalten. — Die in der Gruppe II liegenden Oele weisen bezüglich ihrer Jodaufnahme entweder keine, oder nur kleine Unterschiede auf. Eine Zumischung von 5 bis 10 Proc. eines Oeles aus der III. oder IV. Gruppe wäre im Mohn- und Nussöle leicht anzugeben; hingegen würden sich erst etwa 20 Proc. Leinöl sicher erkennen lassen. — Cotton-, Sesam- und Arachis-Oel geben fast dieselben Jodzahlen; deren Unterscheidung ist durch verschiedene chemische Reactionen, besonders durch die Salzsäure-Zucker- und die Salpetersäure-Reaction, dann durch den Schmelzpunkt der Fettsäure, den Geschmack u. dgl. leicht möglich. Die Fettsäuren des Cottonöles besitzen von allen Pflanzenölen den höchsten Schmelzpunkt und es ist dieser Umstand bei Nachweisung dieses Fettes von grossem Werthe. — Rüböle zeigen nach den verschiedenen zur Oelgewinnung gebauten Repsarten einige Verschiedenheit in ihren Jodzahlen. Auch die Art der Raffinirung dürfte nicht ganz ohne Einfluss sein. Die raffinirten Oele titriren gewöhnlich um 2 bis 3 niederer als das Rohprodukt. Eine Verfälschung mit etwa 15 Proc. Leinöl liesse sich noch sicher erkennen. Sehr charakteristisch für die Rüböle sind ihre niedrigen Verseifungszahlen, worin ein gutes Mittel nicht nur zu ihrer Erkennung, sondern auch zum Nachweise derselben in Gemischen gegeben ist. — Mandelöl unterscheidet sich von allen Oelen der III. und IV. Gruppe (mit Ausnahme des Ricinusöles) durch den sehr niederen Schmelz- und Erstarrungspunkt seiner Fettsäuren. Dieser Umstand, im Vereine mit der charakteristischen Jodzahl und den bekannten chemischen Reactionen, dürfte jede Verfälschung leicht nachweisbar machen. — Ricinusöl gab eine sehr constante Jodzahl, nämlich 84,0 bis 84,7, und unterscheidet sich durch den Erstarrungs- und Schmelzpunkt seiner Fettsäuren, seinen Verseifungswerth und die Alkohol- und Essigsäure-Löslichkeit ganz wesentlich von allen Oelen. Es ist daher nicht nur jede Verfälschung leicht nachweisbar, sondern auch dieses Oel in jedem anderen ziemlich leicht zu erkennen. — Der Gruppe der Olivenöle wurde wegen der grossen Wichtigkeit eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt. 20 thunlichst verschiedene Proben zeigten bezüglich ihrer Jodzahlen eine ganz gute Uebereinstimmung, indem dieselben nur innerhalb 3 Proc. schwankten. Es gelingt daher etwa 5 Proc. eines trockenen Oeles oder 15 Proc. Cotton-, Sesam-, Arachis- und Rüböl mit Sicherheit nachzuweisen. — Olivenkernöl stimmt mit dem Olivenöle bezüglich der Jodabsorption überein, unterscheidet sich von diesem durch seine dunkle grünlichbraune Farbe und die Löslichkeit in 95procentigem Alkohol und Eisessig. Letztere Reaction zeigen auch Gemische von Olivenöl mit grösseren Mengen Kernöl. Das Oel gibt eine sehr feste Elaïdinmasse. Die aus Pressrückständen mittels Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Sulfuröle charakterisiren sich durch dunkle Farbe, unangenehmen Geruch; sie theilen mit dem Kernöle die Löslichkeit, geben aber gewöhnlich kein festes

Elaïdin; dieselben jodiren sich mit 79 bis 80, also etwas tiefer als Olivenöl.

In der V. Gruppe ist nur das erste Glied, das Knochenöl, flüssig, während alle folgenden Fette schon von schmalzartiger Beschaffenheit sind. Das Knochenöl unterscheidet sich von allen Pflanzenölen durch die geringe Jodabsorption; es dürfte jedoch seiner Darstellung entsprechend ziemlich grosse Schwankungen der Jodzahlen zeigen, wie dies auch schon bei den zwei untersuchten Proben der Fall ist. Im Allgemeinen dürfte sich jedoch ein Zusatz von etwa 10 bis 15 Procent Rüböl oder Cottonöl u. dergl. erkennen lassen. — In ähnlicher Weise dürften auch alle anderen Fette der V. und VI. Gruppe meist grössere Schwankungen zeigen als die flüssigen Oele. Insbesondere gilt dies von den thierischen Fetten, welche, wie bekannt, in ihrer Consistenz, daher auch in ihrem Oelsäuregehalte wechselnd auftreten. Alter und Gattung des Thieres, Fütterung und sonstige Verhältnisse beeinflussen die Zusammensetzung dieser Fette ganz wesentlich. — Sehr deutlich treten diese Verhältnisse bei der Butter hervor, deren Jodzahlen zwischen den Grenzen 26 bis 35 schwanken und welche mit ihrer Consistenz in innigem Zusammenhange stehen. Sehr harte Butter von Talgconsistenz gab als Jodzahl 25, Butter von der Zähigkeit eines sehr weichen Schmalzes 35. Die Jodzahlen der Butter liegen daher 15 bis 20 niedriger als Talg- und Schmalzgemenge derselben Consistenz. Die Ursache dieses Verhältnisses liegt offenbar in der Gegenwart von flüssigen Fettsäuren der Essigsäuregruppe, von welchen in der Butter etwa 7 bis 8 Proc. enthalten sind, während sie in den Buttersurrogaten fehlen. — Die Fette der VI. Gruppe zeigen derart geringe Unterschiede in ihren Jodzahlen, dass mit Berücksichtigung der schon erwähnten wahrscheinlichen Schwankungen durch diese Zahlen kaum eine Unterscheidung der Glieder unter einander möglich sein dürfte. Eine rationelle Untersuchungsmethode dieser Fette liesse sich wahrscheinlich auf eine gleichzeitige Bestimmung der Jodabsorption und des Schmelzpunktes der abgeschiedenen Fettsäuren gründen, wobei es nöthig wäre, durch eine grössere Zahl von Versuchen den charakteristischen Zusammenhang beider Zahlen für jedes Fett aufzufinden. — Eine Verfälschung eines starren oder halbflüssigen Fettes (besonders Butter, Schweineschmalz und Talg) mit einem Pflanzenöle oder dem in neuerer Zeit häufig in Anwendung kommenden Baumwollstearin (dem aus dem Cottonöle sich absetzenden festen Fette) dürfte sich wegen der voraussichtlich sehr hohen Jodzahl dieses Stoffes leicht nachweisen lassen. Die Fette der letzten Gruppe sind durch die sehr geringe Jodabsorption ausgezeichnet, lassen sich deshalb von allen anderen leicht unterscheiden und ist auch jeder Zusatz eines fremden Fettes durch Wachsen der Jodzahl erkennbar.

Was nun die Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens betrifft, so ermöglicht es die Jodadditionsmethode, die Natur eines Fettes zu erkenn[illegible] Kennzeichen für die Reinheit desselben an die Hand

und lässt über die qualitative Zusammensetzung einer Mischung einen Schluss zu; ja sie macht zuweilen selbst eine annähernde quantitative Analyse einer Mischung zweier Fette möglich. Handelt es sich nur um das Erkennen eines Fettes, so wird durch die Jodzahl die entsprechende Gruppe angegeben und es unterliegt meist keinen Schwierigkeiten zwischen der geringen Zahl von Gruppengliedern passende Unterscheidungsmittel zu wählen. Jedoch ist zu erwähnen, dass es immerhin möglich und auch wahrscheinlich ist, dass es Fette gibt, deren Jodzahlen nicht innerhalb der angegebenen Grenzen fallen; denn es sind ja diese aus einer nur beschränkten Zahl von Proben abgeleitet. In diesem Falle wird besonders der schon erwähnte Zusammenhang der Jodzahl mit dem Schmelzpunkte der fetten Säuren einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung des Fettes bieten. Liegt eine Mischung zweier Fette vor, von welcher ein Bestandtheil unbekannt ist, wie dies bei Verfälschungen vorkommt, oder ist die Natur beider fraglich, dann müssen selbstverständlich alle Mittel herangezogen werden, welche geeignet sind, Anhaltspunkte über die Qualität dieser Körper zu gewinnen. Den ersten Aufschluss gibt auch hier die Jodzahl; weitere Folgerungen erlauben der Schmelzpunkt der Fettsäure, die Verseifungszahl, die Löslichkeitsverhältnisse und endlich die chemischen Reactionen. — Ist die Natur zweier Fette in einer Mischung bekannt, oder ist es gelungen, dieselbe zu erkennen und gehören beide verschiedenen Gruppen an, so lässt sich aus der Jodzahl ihr gegenseitiges Verhältniss annähernd berechnen. Bezeichnet x den Procentgehalt eines Fettes in der Mischung mit y Theile eines anderen Fettes, ist also $x + y = 100$ und hat man die Jodzahl m für das Fett x bestimmt, die Jodzahl n für das Fett y, ist ferner die für die Mischung gefundene Zahl J, so ergibt sich: $x = \frac{100\,(J - n)}{m - n}$. Folgendes Beispiel möge zeigen, wie leicht oft die Lösung von scheinbar schwierigen Aufgaben möglich ist: Ein Olivenöl des Handels ergab als Jodzahl 97; es musste daher auf eine bedeutende Zumischung eines fremden Oeles geschlossen werden. Mandelöl, Ricinusöl und Knochenöle sind, abgesehen von den Preisverhältnissen, schon durch die hohe Jodzahl ausgeschlossen; es ist somit nur ein Zusatz eines Oeles der drei ersten Gruppen möglich. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren lag bei 30^0, welcher Umstand ohne Zweifel für die Gegenwart von Cottonöl spricht. Die Menge der Zumischung berechnete sich nach obiger Formel auf etwa 60 Proc. Chemische Reactionen bestätigten das Resultat. — Das Alter des Fettes ist auf die Jodzahl ohne merkbaren Einfluss, so lange nicht tief eingreifende Veränderungen in der Zusammensetzung stattgefunden haben. Wie aus den Versuchen zu entnehmen ist, geben selbst 15 Jahre alte Proben Leinöl und Rüböl noch ganz richtige Werthe. Ist jedoch ein Oel durch lange Einwirkung von Licht und Luft dickflüssig und stark ranzig geworden, dann gibt es auch viel zu niedere Zahlen. Ein derartig verändertes Leinöl gab die Zahl 130, ein Baumöl 75. Derartige Oele charakterisiren sich durch ihre Löslichkeit in kalter Essig-

säure und ihren abnormen hohen Gehalt an freier Säure. — Die Jodadditionsmethode wird ferner auch dort Anwendung finden können, wo es sich um die Bestimmung von Oleïn neben den Glyceriden gesättigter Fettsäuren handelt. Bedingung hierbei ist, dass keine Stoffe zugegen sind, welche unter den gegebenen Verhältnissen Jod absorbiren, daher auch keine Säure aus der Gruppe Leinölsäure. Diese Verhältnisse treffen bei den festen thierischen Fetten zu. Nachdem dies aber gerade jene Rohstoffe sind, welche bezüglich ihrer Zusammensetzung ziemliche Schwankungen zeigen, so dürfte sich die in der Technik der Seifen- und Kerzenfabrikation stets auftretende Frage nach dem Gehalte der festen Fettsäuren durch eine Jodirung einfach und leicht lösen lassen. Doch wäre in dieser Hinsicht jedenfalls noch eine Reihe von Versuchen nöthig, um den Einfluss etwa vorhandener Verunreinigungen festzustellen.

Auch bei der Untersuchung der Seifen kann diese Methode gute Dienste leisten, indem dieselbe es möglich macht, aus der Jodzahl der abgeschiedenen fetten Säuren die Natur des verarbeiteten Fettes mit grosser Wahrscheinlichkeit festzustellen. — Die Methode erlaubt endlich einen beiläufigen Schluss auf die Constitution eines noch gar nicht, oder doch nur wenig untersuchten Fettes; sie ermöglicht eine rasche Beurtheilung desselben bezüglich seiner Brauchbarkeit für die verschiedenen Zweige der Technik. — Da die ätherischen Oele in ganz ähnlicher Weise auf die Quecksilberchlorid-Jodlösung wirken wie die ungesättigten fetten Säuren, so liegt der Gedanke nahe, die beschriebene Methode auch auf diese Körperklasse auszudehnen. Terpene, Eugenol u. dgl. nehmen sehr leicht und grosse Mengen Chlor-Jod auf, während die gesättigten Verbindungen (Kohlenwasserstoffe, Säuren, Phenole u. dgl.) unverändert bleiben, wodurch bei verschiedenen zusammengesetzten ätherischen Oelen bedeutende Unterschiede in den Jodzahlen zu Tage treten müssen. Die diesbezüglichen Versuche haben auch gezeigt, dass diese Zahlen im innigen Zusammenhange mit den wichtigsten Eigenschaften, besonders der optischen Drehung der ätherischen Oele, stehen.

Die Einwirkung von Natron auf Brom geht, wie A. H. Allen[1]) berichtet, zuerst nach folgender Gleichung vor sich: $2NaOH + Br_2 = NaBrO + NaBr + H_2O$. Nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen, tritt folgende Zersetzung ein: $3NaBrO + 3NaBr = NaBrO_3 + 5NaBr$. In Folge dieser Reaction wurden die Hypobromitlösungen bis jetzt immer als unbeständig bezeichnet. Es ergibt sich jedoch aus zahlreichen Versuchen, dass die Lösungen, wenn sie eine genügende Menge freies Natriumhydrat enthalten, sich bei langem Aufbewahren und selbst beim Kochen nur wenig verändern. Die Beständigkeit der Hypobromitlösungen ist bei den Bestimmungen von Oelen oder Fetten in alkalischer Lösung von Wichtigkeit. Bei Bestimmungen in salz-

[1]) ...hem. Industr. 1884 S. 65.

saurer Lösung ist sie gleichgültig, da immer das gesammte Brom frei wird.

E. J. Mills[1]) löst das Oel in Kohlenstofftetrachlorid und titrirt mit einer $^1/_{10}$-Normallösung von Brom in dem entsprechenden Lösungsmittel (J. 1883. 1159).

E. Valenta[2]) untersuchte das Verhalten einiger Oele und Fette gegen Eisessig. Die Versuche sind in der Weise durchgeführt, dass in einem Proberöhrchen gleiche Theile Oel und Eisessig innig mit einander vermengt und sodann verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wurden. Hierbei lösten sich von den untersuchten Fetten: 1) Vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20°): Olivenkernöl und Ricinusöl. 2) Vollkommen oder fast vollkommen bei Temperaturen von 23° bis zur Siedetemperatur des Eisessigs: Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosnussöl, Palmkernöl, Illipeöl, Olivenöl, Cacaobutter, Sesamöl, Kürbiskernöl, Mandelöl, Cottonöl, Rüllöl, Arachisöl, Aprikosenkernöl, Rindstalg, amerikanisches Knochenfett, Leberthran und Presstalg. 3) Unvollkommen bei Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl (Cruciferenöle). — Behufs Unterscheidung der einzelnen Fette der zweiten Gruppe wurden gleiche Volumen Fett und Eisessig in einem Proberöhrchen langsam unter Umschütteln bis zur völlig klaren Lösung erwärmt, hierauf abkühlen gelassen und nun mit Hilfe eines in der Flüssigkeit befindlichen Thermometers jene Temperatur ermittelt, bei welcher sich die klare Lösung zu trüben begann. Die Durchschnittsresultate dieser Beobachtungen sind in nachfolgender Tabelle (S. 1180) enthalten.

Vergleicht man diese Zahlen mit einander, so ergibt sich das Vorhandensein zweier ziemlich scharf geschiedener Gruppen, deren eine Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosnussöl, Palmkernöl und Illipeöl umfasst, während die andere von den übrigen angeführten Pflanzenölen, der Cacaobutter und den thierischen Fetten gebildet wird. Ferner ist Eisessig bei einer Temperatur von 50 bis 60° ein sehr gutes Mittel, um Verfälschungen von Mineralölen mit Harzölen nachzuweisen, indem erstere darin sehr wenig, letztere dagegen sehr leicht löslich sind.

R. Carpi[3]) hat gefunden, dass Baumwollsamenöl, welches 3 Stunden lang auf — 20° abgekühlt wurde, nie so hart ist als gleich behandeltes Olivenöl. Zur Bestimmung der Festigkeit diente ein cylindrisches, unten in eine Kegelspitze von 90° endigendes Eisenstäbchen von 1 Centim. Länge bei 2 Millim. Durchmesser, auf welches ein in Gramm zu bemessender Druck so lange senkrecht wirkte, bis dasselbe seiner ganzen Länge nach in das erstarrte Oel eingedrungen war. Dieser Druck betrug beim besten Olivenöl 1700 Grm., bei anderen Sorten

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 366.
2) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 296.
3) Annal. di chim. appl. 77 Nr. 3; Archiv der Pharm. 221 S. 964.

Nr.	Name des Fettes	Dichte bei 15°	Lösung in gleichen Th. Eisessig ($D = 1,0562$) trübt sich bei	Anmerkung
			Pflanzenfette	
1	Palmöl	—	23°	Frisches Fett, von der Brünner Kerzenfabrik bezogen.
2	Lorbeeröl	—	26 bis 27	Altes ranziges Fett aus der Laboratoriumssammlung.
3	Muscatbutter	—	27	Von J. Stettner in Triest bez.
4	Cocosnussöl	—	40	Aus der Laboratoriumssammlg.
5	Palmkernöl	—	48	Altes ranziges Fett, aus dem englischen Handel.
6	Illipeöl	0,9175	64,5	Im Laboratorium aus den Samen Bassia longifolia gewonnen.
7	Grünes Olivenöl	0,9173	85	Oel zweiter Pressung, enthält wahrscheinl. Olivenkernöl in nicht unbedeutender Menge.
8	Cacaobutter	—	105	Von J. Stettner bezogen.
9	Sesamöl	0,9213	107	Desgleichen.
10	Kürbiskernöl	0,9241	108	Rohes Oel ungar. Herkunft.
11	Mandelöl	0,9186	110	Aus süssen Mandeln bereitet, von J. Stettner bezogen.
12	Cottonöl	0,9228	110	Von J. Stettner bezogen.
13	Rüllöl	0,9248	110	Rohes Oel aus Ungarn.
14	Olivenöl (gelb)	0,9149	111	Oel erster Pressung, von J. Stettner bezogen.
15	Arachisöl	0,9193	112	Desgleichen.
16	Aprikosenkernöl	0,9191	114	Desgleichen.
			Thierische Fette.	
17	Rindstalg	—	95	Aus dem italien. Handel. Sehr schöner harter Talg.
18	Amerikanisches Knochenfett	—	90 bis 95	
19	Leberthran	—	101	Aus der k. k. Hofapotheke in Wien bezogen.
20	Presstalg	—	114	Schmelzpunkt 55,8°. Sehr hart und rein

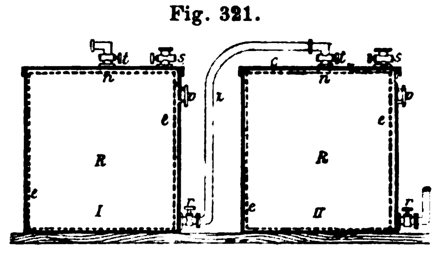
weniger, aber immer über 1000 Grm., beim Baumwollsamenöl nur 25 Grm., wie folgende Tabelle zeigt:

Zusammensetzung	Härtegrad in Gramm	Farbe nach 3stünd. Erstarrtsein
Reines Olivenöl	1270 bis 1700	Rein weiss.
5proc. Baumwollöl	950 „ 1200	Hellweisslich.
10 „	850 „ 920	Weisslich.
20 „	750 „ 800	Weisslichgrün.
25 „	60 „ 71	Hellgelblichgrün.
50 „	51 „ 56	Gelblichgrün.
75 „	33 „ 36	Bernsteingelblich.
Reines Baumwollöl	25	Bernsteingelb.

H. Lissagaray und H. Leplay in Paris (*D. R. P. Nr. 26027) beschreiben einen Zerkleinerungsapparat für Rohfettmassen [1]).

I. A. Bang und Ch. A. Sanguinetti in Marseille (Oesterr. P. v. 5. Juli 1883) verwenden zum Entfetten von Sesamkörnern, Mais u. dgl. den bei 40 bis 70° siedenden Antheil des Erdöles, welcher wiederholt mit Schwefelsäure von 66° B., dann mit 2 bis 3 Proc. rauchender Schwefelsäure geschüttelt wird. Die durch Abgiessen erhaltene Flüssigkeit soll weder in dem damit erhaltenen Oele, noch in dem Samen eine Spur riechender Stoffe zurücklassen. Die gemahlenen Samen kommen in einen Korb *e* (Fig. 321) aus Metallgeflecht, welcher mit abhebbarem Deckel *n* und zwei Griffen versehen ist, womit der Korb in den Kessel *R* gebracht wird. Nachdem der Deckel *c* dicht aufgesetzt ist, lässt man das reine Benzin durch den Hahn *t* eintreten, während durch *s* die Luft entweicht, bis man am Flüssigkeitszeiger *v* erkennt, dass der Behälter gefüllt ist. Nach etwa 15 Minuten saugt man die Benzinlösung in einen folgenden, mit frischen Samen gefüllten Apparat *II*. Zu diesem Zwecke wird der Hahn *s* dieses Apparates mit einem Behälter verbunden, in welchem die Luft vorher verdünnt worden ist, und ebenso der Hahn *r* des Apparates *I* durch ein Metallrohr mit luftdichter Flanschenverbindung mit dem Rohre *z* des Apparates *II*. Nun werden die beiden Hähne *s* und *t* von *I* geöffnet und man lässt die Luftverdünnung wirken. Das flüssige Gemenge von Oel und Benzin tritt aus dem Apparate *I* nach *II* über, wo man wieder durch 1/4 Stunde die Einsaugung und Diffusion sich vollziehen lässt. In *I* wird von Neuem Benzin aufgefüllt, welches wieder durch 15 Minuten mit den zermahlenen Samen in Berührung bleibt. Unterdessen ist ein dritter Apparat mit zermahlenen Samen gefüllt worden, in welchen man dann das schon viel Oel enthaltende Gemenge von Oel und Benzin übertreten lässt. Wenn *II* dadurch geleert ist, lässt man wieder die Flüssigkeit aus *I* dahin übertreten. Auf diese Weise geht es fort zu einem 4., 5., 6. Apparate, bis man in Folge der in jedem derselben wirkenden Diffusion reines oder beinahe reines Oel erhält, d. h. solches, welchem kein Benzin mehr beigemengt ist. Man soll dieses Ergebniss mittels einer Batterie von 10 Diffuseuren erreichen. — Sind die Samen im ersten Apparate völlig entölt, so wird der Hahn *r* desselben mit einem Kühler verbunden und der Hahn *s* mit einem metallenen Schlangenrohre, welches in einem heissen Oel- oder Chlorcalciumbade liegt. Durch diese Schlange lässt man die Dämpfe einer kleinen Menge Benzin treten, welches in einer Destillationsblase abdestillirt wird. Beim Durchstreichen durch das

Fig. 321.



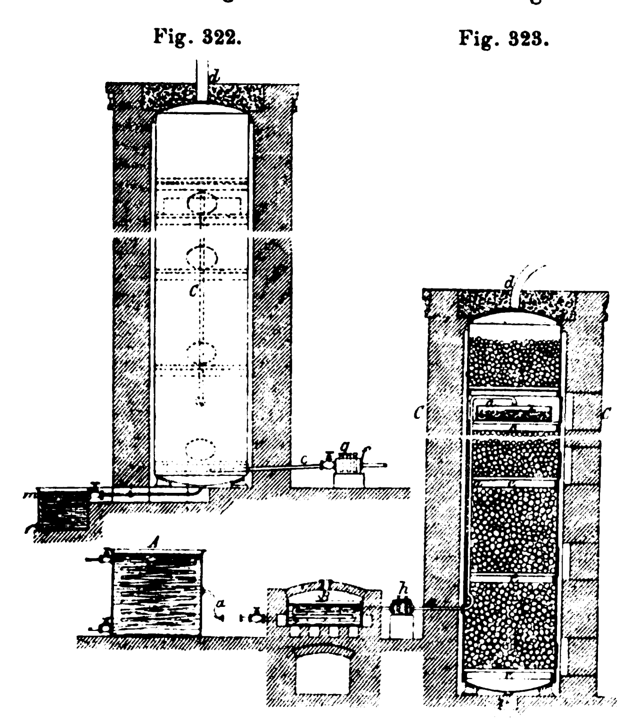
1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *412.

Schlangenrohr erhitzen sich diese Dämpfe bis auf 120 oder 130° und treten dann in diesem Zustande zu den mit flüssigem Bezin getränkten Samen. Der erstere Theil der Dämpfe wird condensirt und erhitzt dabei die ganze Masse. Ist dieselbe durch die überhitzten Dämpfe genügend erwärmt, so wird das die Samenmasse durchtränkende Benzin flüchtig und entweicht durch den Hahn *r*, um sich in dem vorgelegten Kühler wieder niederzuschlagen und von dort in den allgemeinen Sammelbehälter abzufliessen. Erkennt man an einem vorhandenen Thermometer, dass die Temperatur in einem Apparate über den Siedepunkt des in Verwenduag stehenden Benzins steigt, so kann man annehmen, dass alles Benzin, welches die Samenmasse durchtränkte, verflüchtigt ist. Der Strom überhitzter Benzindämpfe wird nun abgeschnitten und man entnimmt die Samenmasse dem betreffenden Kessel in Form eines vollkommen trockenen Mehles. Will man alle Spuren von Benzin aus diesem Mehle entfernen, so braucht man nur einen Strom trockenen Wasserdampfes hindurchtreten zu lassen.

Nach O. Korschelt in Dresden (*D. P. R. Nr. 27 321) ist beim gewöhnlichen Verfahren zur Verseifung von Fetten durch überhitzten Wasserdampf die Temperatur genau zwischen 310 und 315° zu halten. Bei höherer Temperatur wird Glycerin zersetzt, bei niederer geht die Zerlegung des Fettes zu langsam vor sich. Die Temperatur kann aber zwischen weiteren Grenzen schwanken, wenn das Fett fein vertheilt dem Dampfe ausgesetzt wird. Das zu zersetzende Fett wird zu diesem Zwecke in einem Behälter *A* (Fig. 322 und 323) auf 100° erwärmt und geht von da in ein schmiedeeisernes Rohr *a*, welches mit vielen Windungen in einem Metallbade *B* liegt. Letzteres besteht aus einem starken Eisenbehälter, in welchem Blei oder auch eine Blei-Zinnlegirung (am besten eine bei 290° schmelzende Legirung von 100 Th. Blei mit 6 oder 4 Th. Zinn) in geschmolzenem Zustande oder in einer nur wenig über den Schmelzpunkt hinausgehenden Temperatur erhalten wird. Das Oel tritt mit ungefähr 300° aus dem Metallbade aus und gelangt in den Thurm *C*, in welchem die Zersetzung vor sich geht. Dieser Thurm ist aus Blechen oder gusseisernen Platten zusammengesetzt, unter Belassung einer isolirenden Luftschicht mit Mauerwerk umgeben und mit auf Rosten *e* liegenden gebrannten Thonkugeln u. dgl. angefüllt. Das heisse Oel wird entweder bei entsprechender Höhenlage des Behälters *A* durch eigenen Druck oder mittels einer zwischen diesem Behälter und dem Metallbade *B* eingeschalteten Pumpe durch das im Inneren des Thurmes aufsteigende Rohr *a* in die Höhe gedrückt und fliesst durch das nach der Mitte des Thurmes und nach unten umgebogene Ende dieses Rohres auf einen Vertheiler *n* aus. Dieser besteht aus einer mit Rand versehenen durchlöcherten Platte von etwas kleinerem Durchmesser als derjenige des Thurmes, so dass zwischen den Wandungen des letzterem und dem Rande der Platte noch einige Centimeter freier Raum bleibt. Behufs gleichmässiger Vertheilung des Oeles sind entweder in die Löcher der Platte kurze, nach unten und oben sich

trichterartig erweiternde Röhrchen eingesetzt, oder die Platte wird mit einer Schicht von kleineren Ziegelbrocken und darauf mit mehreren Schichten allmählich feiner werdenden gewaschenen Sandes bedeckt. Um ein Wegspülen des letzteren zu vermeiden, wird auf denselben an der Stelle, wo das Oel ausfliesst, noch eine kleinere Platte *z* aufgelegt. Aus diesem Vertheiler ergiesst sich das Oel in der ganzen Weite des

Fig. 322. Fig. 323.



Thurmes über die Thonkugeln und fliesst an diesen herunter, kommt dabei mit dem von unten durch ein Rohr *c* in den Thurm eingeleiteten aufsteigenden überhitzten Dampfe innig in Berührung, wodurch die Zerlegung der Glyceride in freie Fettsäuren und Glycerin vor sich geht, welche Zersetzungsprodukte mit dem Dampfe durch das Abzugsrohr *d* nach einem passenden Kühler abgeführt werden. In das den überhitzten Dampf zuführende Rohr *c* ist ein Kasten *f* eingeschaltet, in welchen zwei oder mehrere oben offene und unten verschlossene Röhren *g* eingesetzt sind; von diesen ist die eine mit Blei (Schmelzpunkt 334⁰), die zweite mit einer Legirung von 100 Th. Blei mit 6 Th. Zinn (Schmelzpunkt 289⁰) und eine dritte mit Zink (Schmelzpunkt 412⁰) angefüllt, so dass eine Beobachtung dieser Röhren genügende Anhaltspunkte zur Abschätzung der Temperatur des in den Thurm strömenden Dampfes ergibt. Eine entsprechende Vorrichtung *h* ist in das Oelrohr *a* eingeschaltet.

Die Temperatur im Thurme selbst kann innerhalb der weiten Grenzen von 250 bis 400° schwanken; es ist jedoch gut, dieselbe nicht unter 280° sinken zu lassen, da dann die Zersetzung sich mehr und mehr verzögert, während dieselbe bei höheren Temperaturen immer beschleunigter vor sich geht, so dass mit derselben Menge Dampf grössere Mengen der Zersetzungsprodukte abgeführt werden. — Der Zufluss des Oeles wird so geregelt, dass nur wenig oder kein unzersetztes Oel unten im Thurme anlangt. Das sich dort etwa sammelnde Oel wird durch das Rohr *i* abgeleitet, geht durch die Schlange *s* im Kühlgefässe *m* und läuft in einen Sammelbehälter ab. Wird mit einem bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette gearbeitet, so lässt man durch das Ausflussrohr *i* etwas Dampf mit durchtreten, oder bringt das Kühlwasser in sonst geeigneter Weise auf den erforderlichen Wärmegrad. Soll das Verfahren unter Luftleere vorgenommen werden, so bringt man die Vacuumpumpe hinter den Kühlapparaten an und müssen dann die sich in letzteren verdichtenden Zersetzungsprodukte mittels besonderer Pumpen abgezogen werden.

Nach A. Marix in Paris (*D. R. P. Nr. 25 826) enthalten die in der früher (J. 1883. 1143) angegebenen Weise dargestellten Fettsäuren noch Glycerin. Um dieses zu gewinnen, werden die im Vacuumapparate bereits möglichst von Glycerin befreiten Fettsäuren mit frischem Wasser gewaschen. Dann wird nochmals eine Luftleere im Apparate erzeugt und die Masse eine Zeit lang unter dem Einflusse der Luftleere gehalten, worauf die Bestandtheile sich nach ihrem specifischen Gewichte absondern. Dies wird wiederholt, bis sämmtliches Glycerin von den Fettsäuren geschieden ist. Das Glycerinwasser wird nun in dem Apparate, wie früher beschrieben, erhitzt und das Wasser so lange verdampft, bis das Glycerin eine Stärke von 18 bis 20° B. zeigt. Hierauf wird das Produkt abgelassen und unter stetem Rühren mit einer geringen Menge Knochenkohle oder anderem geeigneten Filtrir- oder Entfärbungsmateriale innig gemengt. Nun lässt man die Masse stehen, worauf die Knochenkohle durch ihr Eigengewicht ausfällt und damit den grösseren Theil des Farbstoffes und der anderen fremden Substanzen, welche im Glycerinwasser suspendirt waren, mitnimmt. Das Glycerinwasser wird nun in ein Filter gesaugt, welches mit Luftverdünnung arbeitet. Das 18 bis 20° B. starke, filtrirte Glycerinwasser wird dann in den Apparat eingeführt und bei Verwendung eines Vacuums auf eine Temperatur nicht unter 50° erwärmt. Das in Dampf verwandelte Wasser wird in einen geeigneten Behälter abgeführt und condensirt, so dass reines Glycerin von 30° B. gewonnen wird. — Das von Marix empfohlene Vacuumfilter enthält zwischen zwei Siebböden *s* (Fig. 324 S. 1185 die passend aus Kohle und Schlackenwolle gemischte Filtermasse. Ist die Masse unrein geworden, so wird das an der Welle *w* befestigte Filter umgekehrt und ein Strom heisses oder kaltes Wasser oder Dampf in den Raum *e* eingeführt. Das Wasser oder der Dampf gehen durch die Filtrirmasse hindurch und spülen die sämmtlichen darin enthaltenen Unreinigkeiten aus, worauf das Filter nochmals mit dem Vacuumapparate ver-

bunden wird, so dass das Filtriren von neuem beginnen kann. Der Trichter *a* zum Speisen des Filters wird auf den Filterhals aufgeschraubt und zwar unmittelbar über dem Hahne *b*, welcher fest mit dem Filterdeckel verbunden ist.

Das Verfahren von St. Cyr Radisson in Marseille zur Umwandlung von flüssigen Oleïnsäuren (dem Hauptrückstande bei der Darstellung von Stearinsäure und Palmitinsäure aus Fetten) in feste, krystallisirte Palmitinsäure gründet sich auf die im J. 1841 von Varrentrap aufgefundene Reaction, nach welcher sich Oleïnsäure beim Schmelzen mit einem grossen Ueberschusse von Kali in palmitinsaures und essigsaures Kalium und Wasserstoff zersetzt nach: $C_{18}H_{34}O_2 + 2KOH = C_{16}H_{31}KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2$. Die Wände des 3,2 Meter weiten Zersetzungsgefässes (cartouche) bestehen aus Schmiedeisen, der Boden aus Gusseisen. Ein sehr grosser Feuerraum ist für die Festhaltung der Temperatur sehr wichtig.

Nach W. L. Carpenter[1]) werden beim Arbeiten nach der ursprünglichen Methode mit Kali 1500 Kilogrm. Oleïnsäure und 2500 Kilogrm.

Fig. 324.

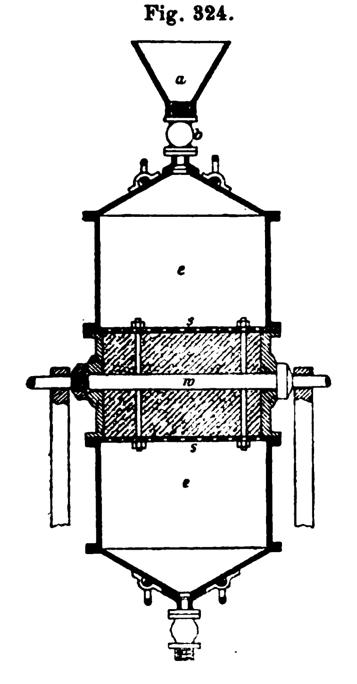
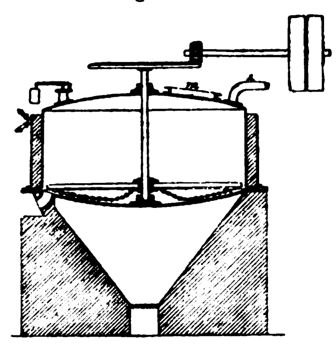


Fig. 325.



Kalilauge (von 1,4 spec. Gew.) durch das Mannloch *m* (Fig. 325) in den Apparat gebracht. Die durch ein Rohr *z* entweichenden Gase werden durch einen Koksthurm und dann in einen Gasometer geleitet. Die Zersetzung beginnt bei 290° und 300 bis 310° ist die günstigste Temperatur für die Arbeit. Wenn die Masse 320° erreicht hat, wird Dampf eingeblasen, um zersetzende Destillation zu vermeiden. Der ganze Vorgang dauert etwa 36 bis 40 Stunden. Der Verlauf der Reaction wird durch Proben über den Schmelzpunkt der Palmitinsäure nach Dalican's Methode beobachtet.

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. *200.

F. v. Höhnel und J. F. Wolfbauer[1]) berichten über die sog. Butterbohnen, die Samen von Vateria indica L. (V. malabarica Blum., Elaeocarpus copalliferus Retz), also von jenem Baume der indischen Halbinsel und besonders Malabars, von welchem gerade in den letzten Jahren sehr bedeutende Mengen von vegetabilischem Talg (Malabartalg, Pineytalg) nach Europa kamen; es kommt daher jetzt nicht nur das in Indien bereitete Produkt, sondern auch der Rohstoff im mitteleuropäischen Handel vor. Von Vateria indica stammt bekanntlich auch der sogen. Manila-Copal. Die Samen kommen nicht im frischen Zustande in den Handel, sondern im gerotteten. Das Rotten soll dadurch geschehen, dass die Eingeborenen die abgefallenen Früchte nur etwa alle 3 Jahre sammeln, nämlich dann, wenn die sumpfigen Gegenden, in welchen der mächtige die Früchte liefernde Baum wächst, einigermaassen trocken sind. Thatsächlich sind die Samenlappen etwas schmutzig, was vielleicht vom längeren Liegen am Boden herrühren kann. Die Handelswaare ist bräunlich bis fast schwarz, meist chokoladebraun. Frische Querbruchflächen der Samenlappen sind drappfarben. Es hat den Anschein, als wenn diese Färbung von einer schwachen Röstung herrührte. Es ist in der That bekannt, dass die Eingeborenen die Samen vor dem Fettauskochen etwas rösten und dann mahlen. Da aber die in den Lappen enthaltene Stärke unverändert ist, so erscheint eine Röstung ausgeschlossen und dürfte die Färbung von dem natürlichen Rottprocesse herrühren. Bekanntlich rührt die braune Farbe der Cacaobohnen auch von der Rottung derselben her. Der Geschmack der Bohnen ist etwas aromatisch und hierauf kräftig bitter und schwach zusammenziehend. Der Geruch frischer Schnittflächen ist sehr schwach angenehm aromatisch. — Die (in der Quelle) angegebenen mikroskopischen Kennzeichen genügen, um Vateria-Oelkuchen mit voller Sicherheit zu erkennen. Im Uebrigen sind diese steinhart oder ockergelb gefärbt; an Bruchflächen sehen sie fast wie Eisenocker aus. An Schnittflächen fallen die stengelartigen Bruchstücke der Würzelchen charakteristisch auf. Da die Samen in Indien genossen werden, so dürfte der Oelkuchen, obwohl er sehr bitter schmeckt, als Futtermittel verwendbar sein. Sein Stärkegehalt muss mindestens 30 bis 35 Proc. betragen. — Die Samen der Vateria indica enthalten in lufttrockenem Zustande 49,21 Proc. eines grünlichgelben, im Lichte sich rasch bleichenden, festen Fettes, welches sich durch einen eigenthümlichen, angenehmen, schwach balsamischen Geruch auszeichnet. Ueber dieses Fett, welches die Bezeichnungen Pineytalg, Pflanzentalg, Vateriafett und Malabartalg führt, finden wir in der einschlägigen Literatur nur sehr mangelhafte und oberflächliche Mittheilungen. Auf das Fett der Vateria scheint zuerst Babington[2]) aufmerksam gemacht zu haben und rühren spätere Beschreibungen von Vierthaler und Bottura[3]) sowie von

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *333.
2) Quarterley Journ. of Science, Bd. 19 S. 117.
3) Trattato di merciologia tecnica, Bd. 2 S. 33.

Dal Sie[1]) her. In Härte und Zähigkeit steht es dem Schaftalge nahe, zeigt bei 15⁰ die Dichte 0,915 und schmilzt bei 42⁰. — Die Angabe, welche Dal Sie über die Zusammensetzung dieses Pflanzenfettes macht, dass dasselbe ein blosses Gemenge von Palmitinsäure und Oelsäure sei und keine Glyceride enthalte, fanden sich durch die Ergebnisse der Untersuchungen nicht bestätigt. Es erwies sich vielmehr das Vateriafett aus 81 Proc. neutralen Fettsäure Glyceriden und Trioleïn und 19 Proc. freien Fettsäuren bestehend. Die Neutralfette bilden also den weitaus vorwiegenden Theil des Pineytalges. Das Fett ist sehr leicht verseifbar, was wohl auf den Umstand, dass ein beträchtlicher Theil der constituirenden Fettsäuren in freiem Zustande vorhanden, zurückzuführen ist. Zur Neutralisation dieser freien Säuren beansprucht der Talg 3,7 Proc. Aetzkali, während andererseits zur vollständigen Verseifung des Fettes 19,19 Proc. Kaliumhydrat benöthigt werden. Die gesammte Verseifung ist mit einer Abspaltung von 8,4 Proc. Glycerin verknüpft. Die Fettsäure, welche sich aus den Verseifungsprodukten abscheiden lässt, schmilzt bei 56,6⁰ und erstarrt bei 54,8⁰, zeigt also einen hohen Schmelzpunkt und ist ein Gemenge von Oelsäure mit starren festen Fettsäuren; letztere schmelzen bei 63,8⁰ und betragen 60 Proc. vom Gewichte des Pflanzentalges. Mit diesem hohen Schmelzpunkte ist jedoch keinesfalls ein hoher Härtegrad verknüpft; das hervorragend krystallinische Produkt ist vielmehr weich und leicht zerreiblich.

In Ostindien und im nördlichen tropischen Afrika wird seit langer Zeit aus den Samen verschiedener Bassia-Arten (Bäume der Familie der Sapotaceaen angehörig) Fett gewonnen, indem man dieselben mit kochendem Wasser behandelt oder mittels sehr einfacher Pressvorrichtungen auspresst. Seit einigen Jahrzehnten gelangt solches Fett von jenen Ländern aus in den europäischen Handel und wird in französischen und englischen Seifen- und Kerzenfabriken verarbeitet. Die letzteren verwenden mit Vorliebe die sogen. Shea-Butter, ein Fett, welches aus den Samen der in Afrika wild wachsenden Bassia Parkii Dc. C. gewonnen wird und sich durch seinen hohen Gehalt an fester Fettsäure auszeichnet, während die von zwei anderen Bassia-Arten stammende Mahwa-Butter (Illipe-Oel, Bassia-Oel, Mola, Madhuka) grösstentheils zur Seifenerzeugung benutzt wird. Die Hauptmasse derselben wird aus den Samen der Bassia longifolia Linn gewonnen; das im Handel vorkommende Illipe-Oel ist meistens ein Gemenge von diesem Fette mit geringen Mengen Fett aus den Samen der Bassia latifolia Roxb. — Die Bassia longifolia wird in ihrer Heimath sowohl wegen des Holzes, als wegen des Fettes, welches die Samen liefern, kultivirt. Die letzteren sind 1 bis 2 Centim. lang und von einer glänzendbraunen Samenhülle bedeckt; sie zeigen einen eigenthümlichen, an Cacaobohnen erinnernden Geruch und besitzen einen bitteren, aroma-

1) Bolletino delle science naturali 3 Nr. 2.

tischen Geschmack. E. Valenta[1]) beschreibt den mikroskopischen Bau der Samen. — Die Untersuchung der Samen ergab folgende Resultate, bezogen auf 100 Gewichtstheile der bei 100° getrockneten Substanz:

Fett (Petrolätherauszug)	51,14
In absolutem Alkohol löslich	7,83
Gerbstoff	2,12
In Wasser löslicher Bitterstoff	0,60
Stärke	0,07
Pflanzenschleim	1,65
In Wasser lösliche Eiweisssubstanzen	3,60
Extractivstoffe (in Wasser löslich)	15,59
Unlösliche Proteïnate	4,40
Gesammtasche	2,71
Rohfaser und Verlust der Analyse	10,29
Summe	100,00
Aschengehalt des wasserlöslichen Theiles	0,95
Gesammt-Proteïnsubstanz	8,00

Zur Fettextraction ist Petroleumäther, dessen Siedepunkt zwischen 40 und 45° lag, benutzt. Das so gewonnene Fett ist gelb gefärbt, erstarrt langsam und nimmt hierbei schmalzartige Beschaffenheit an. Die Farbe verschwindet unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes ziemlich rasch und das Fett wird ranzig. Seine Dichte beträgt 0,9175 bei 15°. Es schmilzt bei 25,3° und erstarrt bei 17,5 bis 18,5° [2]). Unter dem Mikroskope betrachtet, lassen sich deutlich Fettsäurekrystalle erkennen. Es enthält namhafte Mengen freier Fettsäuren, dagegen nur eine verhältnissmässig kleine Menge Glycerin. Ob das Fett aus ganz frischen Samen die erstere Eigenschaft ebenfalls besitzt, ist noch nicht sicher; jedenfalls spricht der geringe Glyceringehalt (3,09 Proc.) des untersuchten Fettes für diese Annahme. Dieses enthält ferner 94,76 Proc. Fettsäuren. Feuchtigkeit, Verunreinigungen und der Verlust der Analyse betragen zusammen 2,15 Proc. 1 Grm. des Fettes bedarf 192,3 Milligrm. KOH zur Verseifung. Es löst sich theilweise in Alkohol, vollkommen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin u. dgl., verseift sehr leicht und vollkommen und liefert hierbei harte, weisse Seifen von angenehmem Geruche, welche eine nicht unbedeutende Menge Wasser zu binden vermögen, ohne an Festigkeit zu verlieren. Die durch Verseifen mit Kalilauge und Zerlegen der Seife mit 10procentiger Salzsäure erhaltenen Fettsäuren sind weiss, von angenehmem Geruche und Geschmacke. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 39,5°; sie erstarren bei 38,0° und lösen sich leicht in Alkohol auf. — Schädler gibt an, dass das Illipe-Oel aus Stearin und Oleïn besteht, und zwar soll es 80 Proc. Stearin und 20 Proc. Oleïn enthalten. Valenta findet dagegen, dass es aus Palmitin und Oleïn besteht. — Die Asche der Samen ist gelb-

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 461.

2) Nach Schädler's Technologie der Fette und Oele soll der Schmelzpunkt des Illipe-Oeles zwischen 43 und 44° liegen, während Th. Chateau's Angaben mit den vom Verf. gefundenen Zahlen übereinstimmen.

lichweiss gefärbt, löst sich grösstentheils in Wasser und braust, mit Säuren behandelt, schwach auf. Die Analyse ergab in 100 Gew.-Th. Asche:

Kieselsäure und in Salpetersäure unlöslichen Antheil	10,67
Phosphorsäure	15,47
Schwefelsäure	6,81
Kohlensäure	7,46
Eisenoxyd und Thonerde	2,01
Kalk	0,64
Kali u. Natron (letzteres ist nur in geringer Menge vorhanden)	56,68
Feuchtigkeit und Verlust der Analyse	0,26
	100,00

Der hohe Fettgehalt macht die Samen der Bassia longifolia zu einem geschätzten Rohstoffe für den Seifenfabrikanten. Da das Extractionsverfahren eine Mehrausbeute von 17 Proc. an Fett liefert und die Rückstände von der Extraction, abgesehen vom Saponingehalte, in Folge ihres Stickstoff- und Phosphorsäure-Gehaltes ein werthvolles Dungmaterial abgeben, ist es nur zu verwundern, warum in grösseren Städten Indiens nicht derartige Fabriken angelegt werden, in denen das genannte Verfahren zur Fettgewinnung aus ölreichen Samen zur Anwendung kommt. Die Asche enthält bedeutende Mengen Alkalien (besonders Kali) und Phosphorsäure, gäbe daher, mit Compostdünger u. dgl. entsprechend abgemischt, ein vorzügliches Dungmittel für Felder, auf denen Tabak, Rübe u. s. w. gebaut werden soll (vgl. J. 1883. 1152).

A. Meyer[1]) bespricht die Oelpalme.

Von E. Cooper[2]) werden jetzt bei Hollister in Californien mit bestem Erfolge Oliven gebaut.

Nach J. Regnauld[3]) in Willejean enthalten die Samen von Symphonia fasciculata 56 Proc. eines gelben festen Fettes, welches bei 27° schmilzt und Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, anscheinend als Triglyceride enthält.

Zur Gewinnung von Oel aus Baumwollsamen will G. Leder (Amer. P. 307 123) dieselben in einem drehbaren Kessel mit Dampf behandeln, — T. Taylor (Amer. P. 289 041) dieselben mit verdünnter Schwefelsäure erhitzen (vgl. J. 1883. 1148).

Nach A. Buisine[4]) enthält Wollfett auch Cerotinsäureceryläther. Zur Gewinnung desselben wurde Wollfett bei 100° mit alkoholischer Kalilösung verseift, der Alkohol abdestillirt, die Barytseife hergestellt, diese ausgetrocknet, mit Aetheralkohol und dann mit siedendem Alkohol behandelt. Aus der Lösung wird der Cerylalkohol als schwerer löslich wie die anderen gewonnen. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten noch andere krystallisirbare Fettalkohole, welche wahrschein-

1) Archiv der Pharm. 222 S. 713.
2) Oil Paint and Drug Reporter 1883.
3) Journ. de pharm. et de chim. 5 S. 12.
4) Bullet. de la Soc. de chim. 42 S. 201.

lich niedere Homologe des Cerylalkoholes sind. Die fetten Säuren enthalten Cerotinsäure, welche aus der Barytseife abgeschieden werden kann. Die am schwersten verseifbaren Theile des Fettes sind besonders reich an Cerotinsäure.

Die Untersuchung des Leberthrans beschreibt A. Kremel[1]):

		Specifisches Gewicht	Proc. flüssiger Fettsäuren	Proc. fester Fettsäuren	Schmelzpunkt der festen Fettsäuren	Freie Fettsäure in Proc. KOH	1 Gramm erfordert zur Verseifung Gramm KOH	Zur Jodirung erforderliche Proc. Jod
Dampfthrane von Gadus morhua	1884	0,922 bis 0,927	—	—	—	0,062	0,171	131
	1883		92,12	6,72	—	0,141	0,171	127
	1883		—	—	—	0,206	—	126
	1883		88,88	7,55	50,5°	0,223	0,189	127
	1883		—	—	—	0,232	—	128
	1883		90,46	6,88	51°	0,286	0,179	131
hellblanke Medicinalthrane von Gadus morhua	1884		—	9,60	48—49°	0,959	0,173	139
	1884		—	—	—	1,129	0,174	138
	1884		—	—	—	1,157	0,173	141
	1883		92,72	5,25	52°	0,866	0,181	—
	1883		87,00	12,75	51—52°	0,678	0,181	135
	1883		—	—	—	1,046	—	136
Thrane von Gadus carbonarius	1883	0,925	75,32	19,04	55—56°	0,126	0,177	137
	1883	0,926	—	12,22	53°	0,123	0,177	137
	1883	—	—	—	—	0,129	0,179	129
	1883	0,925	74,20	20,6	—	0,149	0,181	126
	1883	0,927	70,00	21,34	52°	0,168	0,181	123
Ol jecoris japonie		0,908	87,6	10,52	50—51°	—	—	120
Robbenthran 1883		0,925	85,02	10,23	57,5°	0,195	0,178	127
Robbenthran 1883		0,925	88,29	9,81	57°	0,201	0,179	128

Die Verfahren von Köttstorfer (J. 1879. 948) und Hübl (S. 1169) sind daher nicht geeignet, die einzelnen Thrane zu unterscheiden, wohl aber Beimengungen fremder Fette zu erkennen. — Gibt man dagegen auf ein Uhrglas 10 bis 15 Tropfen des zu untersuchenden Thranes und lässt von der Seite 3 bis 5 Tropfen rauchende Salpetersäure zufliessen, so verhalten sich die einzelnen Thrane folgendermaassen: Echter, sowohl Dampf- als auch Medicinalthran von Gadus morhua wird an der Einlaufstelle der Salpetersäure roth, bei nachherigem Umrühren mittels Glasstab feurig rosenroth, welche Färbung jedoch in kurzer Zeit in reines Citronengelb übergeht. Seefischthran wird an der Berührungsstelle mit rauchender Salpetersäure intensiv blau, ähnlich wie bei der Gallenfarbstoffreaction mittels conc. Schwefelsäure, und geht beim Umrühren in Braun über, welche Färbung 2 bis 3 Stunden anhält, um schliesslich auch in ein mehr oder weniger reines Gelb überzugehen. Robbenthran auf die erwähnte Art mit rauchender Salpetersäure behandelt, erfährt anfangs gar

1) Pharm. Centralh. 1884 S. 337.

keine Farbenveränderung und wird erst nach längerer Zeit braun gefärbt. Dass dieser Thran die Gallenfarbstoffreaction nicht gibt, ist bekannt und natürlich, da er kein Leberthran ist. Diese Reaction mit rauchender Salpetersäure ist so intensiv und charakteristisch, dass man Beimengungen bis zu 25 Proc. herab obiger Thrane im echten Dorschthran erkennen kann.

Das in Columbien als Ersatzmittel für Leberthran u. dgl. verwendete Eulachonöl wird nach A. B. Lyons[1]) aus den an den Küsten von Britisch-Amerika und Alaska im Frühjahre in gewaltigen Massen gefangenen kleinen Fischen Thaleicthys pacificus gewonnen. Es enthält 20 Proc. feste Fettsäuren, 60 Proc. Oelsäure.

A. Lebedeff[2]) bestätigt den Einfluss der Nahrung auf die Zusammensetzung des im Thierkörper gebildeten Fettes. Bei einer Ziege wurden z. B. folgende Verhältnisszahlen erhalten:

Futter	Flüssige Fettsäuren	Feste Fettsäuren
Erbsen	41,1 Proc.	40,4 Proc.
Heu	49,1	39,5
Olivenöl	57,5	33,0
Rüböl	59,8	31,2
Leinöl	67,7	29,0

E. Meissl und F. Strohmer[3]) fanden, dass sich beim Schweine das zum Ansatze gelangte Fett folgendermaassen vertheilt:

Fett aus der Nahrung	täglich	7,9 Grm.
Fett aus dem im Körper zerfallenen Eiweisse		33,6
Fett aus Kohlehydraten, neu gebildet		310,3
Fett im Körper angesetzt	täglich	351,8 Grm.

Es ist demgemäss, selbst wenn man alles Fett der Nahrung als verdaut annimmt und aus dem im Körper zerfallenen Eiweisse die grösstmögliche Menge Fett entstehen lässt, immer noch 7 bis 8 mal mehr Fett aus Kohlenhydraten entstanden. In Wirklichkeit dürfte sich das Verhältniss noch günstiger für die Kohlenhydrate stellen, so dass vielleicht nahezu das gesammte, zum Ansatze gelangte Fett aus denselben stammt.

E. St. Dangivillé in Paris (Engl. P. 1882 Nr. 6219) will zum Reinigen von Fetten und Oelen dieselben in einem Vacuumapparate mit einer 0,25 bis 1,5procentigen Kalilauge auf 35 bis 40° erwärmen, — M. Herzog[4]) dieselben mit einer Kochsalzlösung mischen und diese absetzen lassen.

Zur Gewinnung von Glycerin will E. O. Baujard in Aubervillier (Engl. P. 1883 Nr. 2798) das Fett mit Wasser unter Zusatz von 0,2 bis 0,3 Proc. Zinkpulver erhitzen (vgl. J. 1883. 1144).

Nach C. Moldenhauer und Ch. Heinzerling in Frankfurt a. M. (D. R. P. Nr. 25 994) wird Kochsalz haltiges Rohglycerin

1) Journ. Soc. of Arts 32 S. 1106.
2) Archiv f. Physiol. 1883 S. 11.
3) Monatshefte für Chemie 1883 S. 801.
4) Techniker 1884 S. 274.

oder Seifenunterlauge bei niederer Temperatur eingedampft. Dann versetzt man den Rückstand mit 1 bis 2 Th. absolutem Alkohol, fügt, wenn die Mischung nicht freies Alkali enthalten sollte, 1 bis 10 Proc. entwässertes kohlensaures Natrium zu und trennt durch Filtration oder auf andere bekannte Weise die ausgeschiedenen Salze von der Flüssigkeit. Die erhaltene alkoholische Lösung von Glycerin wird mit Schwefelsäure angesäuert, das ausgeschiedene Natronsalz getrennt und die Lösung mit Bleioxyd oder Bleisalzen zur Abscheidung des Chlores versetzt. In manchen Fällen kann die Behandlung mit Bleioxyd oder löslichen Bleisalzen unterbleiben. Dass in diesem Falle nach dem Abdestilliren des Alkoholes zurückbleibende, noch Chlor haltige Glycerin muss nur dann so oft destillirt werden, bis es chlorfrei ist. Der Alkohol wird in einer geeigneten Destillirblase abdestillirt. Am Ende der Operation gehen Aether über, welche aus den in der Unterlauge vorhanden gewesenen flüchtigen organischen Säuren, wie Propionsäure, Buttersäure u. dgl., bei Gegenwart von Alkohol und einer Säure entstanden sind.

F. Strohmer[1]) hat die Eigengewichte wässeriger Lösungen von reinem krystallisirtem Glycerin und mit dem Abbe'schen Refractometer deren Brechungsexponenten $n(D)$ bestimmt:

Glycerin Gew.-Proc.	Spec. Gew. bei 17,5°	$n(D)$ bei 17,5°	Glycerin Gew.-Proc.	Spec. Gew. bei 17,5°	$n(D)$ bei 17,5°
100	1,262	1,4727	74	1,193	1,4336
99	1,259	1,4710	73	1,190	1,4319
98	1,257	1,4698	72	1,188	1,4308
97	1,254	1,4681	71	1,185	1,4291
96	1,252	1,4670	70	1,182	1,4274
95	1,249	1,4653	69	1,179	1,4257
94	1,246	1,4636	68	1,176	1,4240
93	1,244	1,4625	67	1,173	1,4223
92	1,241	1,4608	66	1,170	1,4206
91	1,239	1,4596	65	1,167	1,4189
90	1,236	1,4579	64	1,163	1,4167
89	1,233	1,4563	63	1,160	1,4150
88	1,231	1,4551	62	1,157	1,4133
87	1,228	1,4534	61	1,154	1,4116
86	1,226	1,4523	60	1,151	1,4099
85	1,223	1,4506	59	1,149	1,4087
84	1,220	1,4489	58	1,146	1,4070
83	1,218	1,4478	57	1,144	1,4059
82	1,215	1,4461	56	1,142	1,4048
81	1,213	1,4449	55	1,140	1,4036
80	1,210	1,4432	54	1,137	1,4019
79	1,207	1,4415	53	1,135	1,4008
78	1,204	1,4398	52	1,133	1,3997
77	1,202	1,4387	51	1,130	1,3980
76	1,199	1,4370	50	1,128	1,3969
75	1,196	1,4353			

1) Monatsh. für Chemie 1884 S. 55.

Die Brechungsexponenten werden durch Temperaturänderungen von 10 bis 30° nicht beeinflusst (vgl. J. 1883. 797). Praktisch können diese Bestimmungen der Brechungsexponenten in so fern von Bedeutung werden, als sie namentlich bei gleichzeitiger Bestimmung des Farbenzerstreuungsvermögens (Dispersion) Anhaltspunkte für die Reinheit einer Glycerinlösung geben.

Bei seinen Untersuchungen über das Glycerin ist G. Th. Gerlach[1]) von einem reinen sogen. „doppelt destillirten Glycerin" ausgegangen, welches das specifische Gewicht 1,23 zeigte. Dieses Glycerin wurde aus einer tubulirten Glasretorte so lange destillirt, bis der Siedepunkt unverändert blieb und die Destillation dann noch einige Zeit lang fortgesetzt. Das zuerst übergehende Wasser wurde entfernt; aber auch das später übergehende Glycerin war nicht frei von Geruch, während das eingedampfte Glycerin in der Retorte sich tadellos erwies und fast vollkommen wasserhell geblieben war. Der Siedepunkt wurde beobachtet zu 287°, oder berichtigt zu 290°. Das Glycerin siedet sehr ruhig und gleichmässig, so dass es mit Recht seines festen Siedepunktes wegen bei der Anfertigung von Thermometern für hohe Temperaturen zur Feststellung des Grades 290 empfohlen werden kann. Das specifische Gewicht der Glycerinlösungen ergab sich zu:

Procentgehalt an reinem Glycerin	bei 15°	bei 20°
100	1,2653	1,262
90	1,2400	1,236
80	1,2130	1,209
70	1,1850	1,182
60	1,1570	1,155
50	1,1290	1,128
40	1,1020	1,101
30	1,0750	1,074
20	1,0490	1,048
10	1,0245	1,0235
0	1,0000	1,0000

Die Volumenveränderungen des Glycerins und seiner wässerigen Lösungen durch die Wärme, das Volumen bei 0° = 10 000, betragen:

bei	Wasser	10 Proc.	30 Proc.	50 Proc.	70 Proc.	90 Proc.	Glycerin
0°	100 000	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000
10	100 013	10 010	10 025	10 034	10 042	10 045	10 045
20	100 160	10 030	10 058	10 076	10 091	10 095	10 090
30	100 415	10 059	10 097	10 124	10 143	10 148	10 140
40	100 755	10 095	10 143	10 175	10 195	10 202	10 190
50	101 175	10 137	10 193	10 229	10 246	10 255	10 240
60	101 675	10 188	10 247	10 285	10 304	10 311	10 295
70	102 255	10 245	10 302	10 343	10 362	10 367	10 350
80	102 900	10 307	10 365	10 404	10 421	10424	10410
90	103 585	10 372	10 431	10 467	10 481	10 481	10 470
100	104 275	10 441	10 502	10 534	10 547	10 542	10 526
Volumen bei der Siedetemperatur	104 275	10 448	10 522	10 577	10 640	10 797	12 010
	100°	100,9°	102,8°	106°	113,3°	138°	290°

1) Chem. Industrie 1884 S. *277.

Schmiermittel.

Nach Krämer und Flammer in Heilbronn (D. R. P. Nr. 26026) wird zur Reinigung von rohem Harzöl dasselbe im Vacuum destillirt, dann mit Natronlauge gekocht und mit warmer Luft behandelt.

S. J. Blane in London (D. R. P. Nr. 28880) will Schmieröle mit 10 Proc. fein gepulvertem Kieselguhr mischen.

Zur Bestimmung von Mineralölen, Paraffin u. dgl. in Handelsfetten werden nach F. Nitsche[1]) 10 Grm. des zu untersuchenden Fettes mit 7 Grm. Natronlauge von 38° B. und 30 Grm. 90 bis 96procentigem Alkohole im Wasserbade bis zum beginnenden Sieden des Alkoholes erwärmt und nun langsam 40 Grm. Glycerin von 28° B. hinzugefügt. Zu der Seifenlösung, welche bei Gegenwart irgend bedeutenderer Mengen von Kohlenwasserstoffen stets trübe ist, werden 10 Kubikcentim. rückstandfreies Benzin zugesetzt und kräftig durchgeschüttelt. Das Benzin nimmt die Kohlenwasserstoffe auf und trennt sich von der Seifenlösung leicht und vollständig, da letztere in Folge des Glycerinzusatzes auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erstarrt. Beim Verdunsten der Benzinlösung bleibt das Mineralöl zurück. — Zur quantitativen Bestimmung ist es genauer, 10 Grm. des Fettes zu verseifen, die Fettsäure abzuscheiden, zu titriren und die Menge des verbrauchten Alkalis mit jener zu vergleichen, welche die aus der mit Benzin gewaschenen Glycerinseife durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Kochen erhaltene Fettsäure verlangt. — Diese Probe ist auch anwendbar, um Stearinkerzen und Kerzenmaterial auf das Vorhandensein von Paraffin, Ceresin, Mineralwachs u. dgl. zu prüfen, und hat dieselbe den Vortheil, derartige Zusätze beim Abdampfen des Benzins unverändert zurückzulassen, so dass dieselben auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht werden können. Die in Extractions-Knochenfetten des Handels vorhandenen schweren Oele können nach dieser Methode ihrer Menge und Beschaffenheit nach erkannt werden.

Der von C. Engler angegebene Apparat zur Bestimmung der Zähflüssigkeit der Schmieröle steht nach Treumann[2]) dem von Fischer (J. 1880. 828) angegebenen an Brauchbarkeit nach, weil die zu prüfenden Flüssigkeiten vor der Einfüllung in das Gefäss auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden müssen und diese Temperatur bis zum Beginne des Versuches bei der grossen Oberfläche, welche sie der Luft darbieten, noch weniger beibehalten, als bei Verwendung einer Glashahn-Bürette. — Engler[3]) hat dann seinen Apparat mit Wasserbad versehen, so dass er sich jetzt von dem Fischer'schen Apparate nur noch durch die flachere Form unterscheidet (vgl. J. 1883. 1164).

App[illegible] Bestimmung der Schmierfähigkeit



1) [illegible]565.
2) [illegible] S. 194.
3) [illegible] *189.

wurden von J. M. Lebreau[1]) und B. Tower[2]) angegeben. Letzterer gibt folgende Vergleichung der untersuchten Schmiermittel, unter so nahe als möglich gleichen Verhältnissen. Temperatur 32°, Schmierung durch Oelbad:

	Mittlerer Widerstand
Walrathöl	0,0340 Kilogrm.
Rüböl	0,0360
Mineralöl	0,0438
Schmalzöl	0,0458
Olivenöl	0,0460
Mineralfett	0,0737

Die vorstehenden Werthe sind die mittleren Reibungswiderstände an der Umfläche der Zapfen für je 1 Quadratcentim. Druckfläche, bei 300 Umdrehungen in der Minute (1,6 Meter Umfangsgeschwindigkeit), innerhalb der specifischen Belastungen von 7 bis 21,8 Kilogrm.-Quadratcentim. Sie bedeuten die relative Zähflüssigkeit der verschiedenen Schmiermittel und in ihrer Reihenfolge das relative Tragvermögen. So würde Walrathöl, welches zwar das höchste Schmiervermögen besitzt, am vortheilhaftesten für leichte Zapfen anzuwenden sein, bei schwer belasteten Zapfen oder bei höheren Temperaturen aber hinter den anderen dickflüssigeren Oelen zurückzustehen haben. Dochtschmierung ergab gegenüber dem Oelbade siebenfachen Widerstand. Der Reibungscoefficient ist viel kleiner als bei der „gewöhnlichen, der trockenen" Reibung, weil der Schwerwiderstand einer Flüssigkeit wie Oel sehr gering ist. Der wirkliche Reibungswiderstand ist unabhängig vom Drucke. Dies folgt aus dem Satze, dass die Flüssigkeiten nahezu unzusammendrückbar sind; die äussere Kraft drückt die ruhenden und die bewegten Theilchen nicht näher an einander; es bedarf also keiner Steigerung der Arbeit, dieselben zu trennen. Der Widerstand wächst unmittelbar mit der Berührungsfläche, unabhängig vom Drucke, weil derselbe nur von der Adhäsion zwischen bewegten und ruhenden Schichten herkommt und diese Adhäsion sich über die ganze trennende Oberfläche erstreckt. — Die Verminderung des Reibungscoefficienten mit steigender Temperatur ist weniger der geringfügigen Ausdehnung des Oeles bei Erwärmung, als der verminderten Zusammenhangskraft der Flüssigkeiten bei erhöhten Temperaturen zuzuschreiben, wie ja auch die vergrösserte Ausflussgeschwindigkeit bei erhöhter Temperatur beweist.

Seife.

P. Jeserich[3]) bespricht die Talgdenaturirung.

Liebreich[4]) empfiehlt zur Herstellung von Seife direkt

1) Portef. des machines 1884 S. 92; Dingl. polyt. Journ. 254 S. *12.

2) Engineering 36 S. 451; Iron 24 S. 92; Dingl. polyt. Journ. 252 S. 12; 255 S. 129.

3) Seifenfabr. 1884 S. 374.

4) Sitzungsber. d. Ver. zur Beförderung d. Gewerbfleisses 1884 S. 225.

die unter dem Namen Koprah in den Handel gebrachten Kokusnusskerne mit Alkalilaugen zu behandeln, da in den Presskuchen 8 bis 14 Proc. Oel zurückbleiben. Wird diese feingemahlene Koprah mit Natronlauge versetzt, so wird das Eiweiss angegriffen, es bildet sich eine dicke Masse, ein deutlicher Geruch nach Ammoniak tritt auf und zugleich beginnt schon in der Kälte die Verseifung. Wird die Masse dann erwärmt, so findet eine starke Braunfärbung statt, das Eiweiss verschwindet und die Fette werden in Seife umgewandelt. Sobald das Ammoniak verschwunden ist, pflegt die Verseifung auch vollendet zu sein; verdünnt man mit Wasser, so erhält man eine braune Lösung, in welcher die unlösliche Cellulose mit dem Finger herausgefühlt werden kann. Die braune Lösung enthält die Seife als sogenannten Seifenleim, und es handelt sich darum, die Cellulose in geeigneter Weise zu entfernen. Wird die Cellulose auf die eine oder andere Weise getrennt, so zeigt sich, dass beim Hinzufügen von Salz die Seife als weisser Seifenkern in die Höhe steigt, während die Unterlauge das Salz, Natriumcarbonat, Glycerin und die verschiedensten Umsetzungsprodukte enthält. Die Seife kann nun von der Lauge abgehoben und durch Pressen oder heisses Schleudern gereinigt werden. Nach dieser Methode dargestellt, ist dieselbe ein ungemein hartes weisses Produkt. — Die Verseifung der Fette ist oft eine zeitraubende Operation, es gehört ein längeres Sieden dazu, während das Kokusöl eine schnellere Verseifung zeigt und die Eigenschaft besitzt, schwerer verseifbare Fette in den chemischen Process mit hineinzureissen. Das Kokusöl besitzt jedoch den grossen Nachtheil, sich nur äusserst schwer allein aussalzen zu lassen und so wird das Kokusfett in überwiegendem Maasse zu sogenannten kalt gerührten Seifen, welche als Leimseifen sich eines wenig guten Renommés erfreuen, benutzt. — Die Eigenschaft des Kokusöles, sich schnell zu verseifen und andere Fette in den Verseifungsprocess hineinzureissen, ist bei der Verseifung der Koprah ebenfalls von grossem Werth und wie schon angeführt, lässt sich aus dem Koprah-Seifenleim der Kern leicht gewinnen. Man kann aber bei diesem Verfahren die Koprah gerade so behandeln, als wenn man das Oel vor sich hat. Jeder Ansatz mit fremden Fetten kann ohne Umstände gemacht werden und ist mit Zusatz von anderen Fetten die Verseifung innerhalb einiger Stunden beendigt. Es gelingt z. B. in ausserordentlicher Schnelligkeit auf diese Weise Marseiller Seife, Hauskernseife in den verschiedensten Fettansätzen auszuführen. Als ein besonderer Vortheil dieser Methode ist die Herstellung neutraler Seifen hervorzuheben, welche die grösste und bedeutendste Anwendung in der Technik finden. Die Neutralität, welche sich bei andern Verseifungsverfahren nur durch die grösste Aufmerksamkeit oder auf Umwegen ergiebt, ist ohne Mühe das Resultat der Verseifung mit den Bestandtheilen der Frucht; jeder Ueberschuss von Lauge wird durch die Anwesenheit der organischen Substan[illegible]ht zerstört und die gebildeten neutralen Natronsalze t[illegible]bscheidung mittels Kochsalz in die Unterlauge hinei[illegible]

F. Eichbaum[1]) bespricht die Verwendung ätzender Alkalien und des Harzes in der Seifenfabrikation, — P. Wildmeyer[2]) die Verseifung auf kaltem Wege.

Nach Angabe der Fabrik chemischer Produkte in Berlin (D. R. P. Nr. 29 290) wird die in bekannter Weise durch Kochsalz abgeschiedene Seife, bevor durch eine vollkommene Abkühlung der Flüssigkeit eine Trennung des Kernes von den Laugen eintreten kann, in einer Trommel noch heiss etwa 4 bis höchsten 20 Minuten ausgeschleudert. Angeblich ist der Kern dann vollständig von den Laugen befreit, enthält nur wenig von dem zum Aussalzen benutzten Kochsalze, besitzt einen viel geringeren Wassergehalt und eine viel grössere specifische Dichtigkeit als der nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte Kern und verhält sich vollständig neutral. Eine etwa noch erforderliche, jedenfalls nur ganz kurze Zeit in Anspruch nehmende weitere Abkühlung der erhaltenen Seifenkerne kann entweder in der Schleuder selbst unter Zufluss von kaltem Wasser oder auch dadurch bewirkt werden, dass die Formen oder Eimer aus dem Apparate herausgenommen und in einen Raum mit niedriger Temperatur gebracht werden. Ist das Aussalzen bei einem verdünnten Zustande der Lauge erfolgt, so könnte es in manchen Fällen von Vortheil sein, vor dem Schleudern den Kern kurze Zeit von selbst sich von den Laugen absetzen zu lassen, um eine etwas geringere Menge der flüssigen Beimengungen durch das Schleudern sodann zu entfernen. Durch dieses Verfahren gelingt auch bei dem Verseifen des reinen Cocosöles die Abscheidung des Kernes vollständig bis zu dem erwähnten, von Laugen freien, wenig Salz haltigen, sowie überaus harten Produkte von geringem Wassergehalt und vollständiger Neutralität.

A. Grupe's Seifenmehl besteht nach Jeserich[3]) aus Seifenpulver, Soda und Wasserglas.

Nach E. Rotondi[4]) werden die neutralen Alkaliseifen $C_nH_{2n-1}MO_2$ durch Wasser in basische $C_nH_{2n-1}MO_2, OMH$ zerlegt, welche in kaltem und heissem Wasser löslich sind, und in saure unlösliche $C_nH_{2n-1}MO_2, C_nH_{2n}O_2$. Der Grad der Zerlegung hängt von Temperatur, Concentration und Zeitdauer ab. Die basischen Seifen dialysiren leicht, die sauren gar nicht. Erstere sind keine Gemische von neutraler Seife mit freiem Alkali, da sie durch Kochsalz vollständig gefällt werden. Die wässerige Lösung der basischen Seifen löst Fettsäuren zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit der Luft allmählich trübt, indem chemische Verbindung und alsdann Ausscheidung saurer Seife eintritt. Die Lösungen basischer Seifen lösen in der Wärme saure Seifen auf, scheiden sie aber beim Erkalten wieder ab. Die neutralen Fette werden von den basischen Seifen nur emulgirt, nicht chemisch gebunden, denn man kann das Gemisch durch 90grädigen Alkohol wieder

1) Seifenfabr. 1884 S. 194, 409 und 457.
2) Seifenfabr. 1884 S. 268.
3) Seifenfabr. 1884 S. 313.
4) Atti della Acad. Scienze di Torino Dec. 1883.

in seine Bestandtheile zerlegen. Kohlensäure macht die basischen Seifen unlöslich, ohne sie zu zersetzen, indem sie dieselben in Seifen von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-1}MO_2,MCO_3$ überführt. Saure Seifen zeigen diese Eigenschaft nicht.

A. R. Leeds[1]) gibt folgende Anleitung zur Untersuchung von Seife: (s. Tabelle S. 1199).

E. Valenta[2]) hat eine Anzahl Wiener Handelsseifen untersucht: (s. Tabelle S. 1200).

Das Handbuch von A. Watt[3]) ist beachtenswerth, — das von F. Wiltner[4]), wie die grosse Mehrzahl der 114 Bände der sogen. chemisch-technischen Bibliothek aus Hartleben's Verlagshandlung recht oberflächlich.

Firnisse, Anstriche und Kitte.

L. E. Andes[5]) bespricht die ostafrikanischen Copale.

Urushi, ein aus der Rinde von Rhus vernicifera quellendes Harz von 1,002 spec. Gew. bei 20°, besteht nach H. Yoshida[6]) aus 85,15 Proc. in Alkohol löslichen Bestandtheilen, 3,15 Proc. arabischem Gummi, 2,28 unlöslicher, diastatischer Masse, 9,42 Proc. Wasser u. dgl. Aus der alkoholischen Lösung erhält man beim Verdunsten eine Säure $C_{14}H_{18}O_2$, deren Bleisalz $Pb(C_{14}H_{17}O_2)_2$ ist. Ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure führt die Säure in ein braunes Pulver $C_{14}H_{18}O_3$ über, welches auch beim Eintrocknen des Harzes an der Luft entsteht.

Zur Herstellung der durchscheinenden farbigen, sogen. Brillantlacke, welche fast immer Theerfarbstoffe enthalten, muss man nach R. Kayser[7]) möglichst hellen Schellack verwenden, bei blauen Lacken auch wohl gebleichten Schellack. Die zu benutzenden spritlöslichen Theerfarbstoffe dürfen nicht mit Dextrin, Zucker u. dgl. verfälscht sein, da diese Stoffe nicht in Spiritus löslich sind. Die concentrirte Farbstofflösung lässt man an einem dunkeln und kühlen Orte 1 bis 2 Wochen stehen und filtrirt dann nochmals, da sich während dieser Zeit stets noch Verunreinigungen abscheiden, welche den Glanz des Lackes beeinträchtigen würden. Von der concentrirten weingeistigen Farblösung setzt man nun zu der Schellacklösung so viel hinzu, bis ein Probeanstrich die gewünschte Farbstärke zeigt.

---

1) Papers upon Industr. Chem.; Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 263.
2) Beil. d. Zeitschrift f. landw. Gewerbe 1883 Nr. 6.
3) The Art of Soap-Making; a Practical Handbook of the Manufacture of Hard and Soft Soaps, Toilet Soaps etc., Including many New Processes, and a Chapter on the Recovery of Glycerine from Waste Leys. By Alexander Watt. (Lor[illegible] Lockwood and Co.)
4) F. [illegible] Fabrikation der Toilette-Seifen. (Wien, A. Hartleben.)
5) [illegible] iederösterr. Gewerbever. 1884 S. 320.
6) [illegible] 883 S. 472.
7) [illegible] ewerbemus. 1884 S. 161.

<table>
<tr><td colspan="10">Wäge 5 Grm. Seife ab, trockne bei 110°. Der Verlust entspricht dem Wassergehalte. Behandle mit Petroläther.</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Die Lösung enthält un-verbundenes Fett, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 110° getrocknet und gewogen wird.</td><td colspan="9">Der Rückstand besteht aus Seife und Mineralbestandtheilen. Behandle mit Alkohol.</td></tr>
<tr><td colspan="4">Die Lösung enthält Seife (Fettsäuren, Harz, gebundenes Alkali), Glycerin und freies Alkali. Gieb 2 bis 3 Tropfen Phenolphtaleïn zu und titrire, wenn nöthig mit Normal-Schwefelsäure. Der Verbrauch an letzterer würde dem freien Alkali entsprechen und als NaOH berechnet werden. Füge Wasser in grossem Ueberschusse zu, verjage den Alkohol durch Kochen, zersetze mit überschüssiger Normal-Schwefelsäure, koche, filtrire und wasche.</td><td colspan="5">Rückstand: Soda, Kochsalz, schwefelsaures Natron, Wasserglas, Stärke und unlöslicher Rückstand. Nimm mit 60 Kubikcentim. Wasser auf.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Das Filtrat enthält das gebundene Alkali und Glycerin. Der Ueberschuss der Schwefelsäure wird mit Normal-Natron zurücktitrirt.</td><td colspan="2" rowspan="2">Der Rückstand besteht aus den Fettsäuren und Harz. Trockne bei 110° und wäge. Löse einen aliquoten Theil in 20 Kubikcentim. starkem Alkohol, setze Phenolphtaleïn zu und verseife mit Natron in geringem Ueberschuss. Koche, lasse erkalten, fülle mit Aether zu 100 Kubikcentim. auf, zersetze durch Zugabe von fein gepulvertem Silbernitrat, schüttle 10 Minuten lang und lasse absetzen.</td><td colspan="4">Filtrat: Na_2CO_3, NaCl, Na_2SO_4 und Wasserglas. Theile in 4 gleiche Theile.</td><td rowspan="3">Rückstand: Stärke und unlöslicher Rückstand. Trockne und wäge. Invertire die Stärke, bestimme den gebildeten Zucker mit Fehling'scher Lösung, rechne auf Stärke um und ziehe deren Gewicht von dem Gesammtgewicht des unlöslichen Rückstandes ab, um die Mineralbestandtheile zu erhalten.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Der Rest der verbrauchten Schwefelsäure entspricht der Menge des vorhanden gewesenen gebundenen Alkalis und wird als Na_2O berechnet.</td><td rowspan="2">Nach der Titrirung verdunste auf dem Wasserbade bis zur Trockne, behandle mit absolutem Alkohol, verdunste die alkoholische Lösung im tarirten Schälchen, trockne und wäge das so erhaltene Glycerin.</td><td rowspan="2">Na_2CO_3 Titrire mit Normal-Schwefelsäure und berechne das Na_2CO_3.</td><td rowspan="2">NaCl Titrire mit Silberlösung oder wäge als Chlorsilber und rechne um auf NaCl.</td><td rowspan="2">Na_2SO_4 Wäge als $BaSO_4$ und berechne als Na_2SO_4.</td><td rowspan="2">Wasserglas; zersetze mit Salzsäure, scheide die Kieselsäure ab und bestimme 1. die Kieselsäure, 2. das Natron.</td></tr>
<tr><td>Der Niederschlag besteht aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Silberoxyd.</td><td>Die Lösung enthält harzsaures Silber. Von derselben werden 50 Kubikcentim. abfiltrirt, mit 20 Kubikcentim. Salzsäure (1 : 2) zersetzt, das Chlorsilber absetzen gelassen und ein aliquoter Theil der ätherischen Lösung in tarirter Schale verdunstet. Trockne bei 110° und wäge. Der Rückstand besteht aus Harzsäure, welche für je 10 Kubikcentim. verdunstete Lösung noch etwa 0,00235 Grm. Oelsäure enthält. Durch Abzug des Harzes von der Gesammtmenge desselben mit den fetten Säuren erhält man das Gewicht der letzteren.</td></tr>
</table>

Nr.	Gattung der untersuchten Seife	Proc.							Schmutz- und Erstarrungstemperatur der verschiedenen Fettsäuren °C.	Anmerkung
		Wasser	Fettsäuren, wasserfrei.	G[1]) Alkali Na_2O	Asche	Glycerin	Wasserglas	Organische Substanz		
1	Glycerinseife	25,30	56,10	6,74	11,57	9,70	—	—	27,4 / 23,5	Enthält Alkohol, V[2]) 271. Cocosnussöl einem geringen Pr centsatz Talg
2	desgl.	24,30	57,13	5,04	12,70	10,30	—	—	28,1 / 23,3	Ebenso wie Seife 1. M Citronenöl parfümi
3	Savon des deux mondes	62,78	19,61	5,70	15,89	1,85	1,34	2,90	23,8 / 20,3	Stärkehaltig. — Coco nussöl. V = 275.
4	Feinste (?) Mandelseife	53,45	30,14	6,77	18,78	2,39	—	1,30	25,5 / 23,3	Sehr billige Seife. C cosnussöl.
5	Wiener Mandelseife	54,75	19,19	5,49	28,16	—	5,13	4,30	24,6 / 21,3	Stärkehaltig. V = Mit Fuchsin gefär
6	Commune Wiener Wasch-Seife	44,27	30,88	—	—	3,46	3,28	10,84 Stärke	—	Mit Nitrobenzol pa fümirt. Freies A kali enthaltend.
7	Mandelmilch-Seife	28,69	58,41	6,70	—	—	—	0,30	24,0 / 20,4	V = 273. Cocosnuss Sodaseife.
8	Cocosnussöl-Soda-Seife von Caldrern und Bankmann	15,17	67,24	8,21	17,61	6,63	—	—	24,3 / 20,1	V = 271.
9	Savon universel	48,41	25,04	3,17	27,34	—	—	—	21,5 / 19,1	Stärkehaltig. V =
10	Wiener-Handseife	46,98	23,23	—	29,59	—	23,41	—	24,5 / 21,0	V = 273. Ordinärste C cosnussöl-Sodaseif
11	Kernseife	11,93	78,90	8,53	—	—	—	—	44,5 / 38,9	Reine Talgseife.
12	Apollo-Seife, sehr gut ausgetrocknet	5,91	80,80	9,35	—	—	—	—	18,5 / 17,5	Elainseife. V = 20
13	Sinclair-Seife	17,84	70,99	7,35	—	—	—	—	—	
14	Aromatische Kräuter-Seife	22,51	62,54	8,06	—	—	—	—	—	Mit Ultramarin 0, Proc. gefärbt. — 5, Proc. fremde Sa führend.
15	Englische Glycerin-Seife	24,30	51,10	5,04	12,70	10,30	—	—	22,5 / 20,9	Soll 20 Proc. Glyce enthalten.
16	Prima Wiener Waschseife	40,58	39,61	—	18,01	—	—	—	26,0 / 23,1	V = 247. Scheint Gemenge v. Knoch fett und Cocosnus verwendet zu sein.

1) G = Alkali bezieht sich auf an Fettsäuren und Kohlensäure gebundenes, ferner auf freies Alkali.

2) V = Verseifungswerth für 1 Grm. Fettsäuren in Milligramm KOH ausgedrückt.

Zur Herstellung von Celluloidfirnissen wird nach Angabe der Compagnie générale de Chromolithie in Paris (D. R. P. Nr. 27031) die Celluloidmasse gleich nach der Bereitung einem Vacuum ausgesetzt, so dass Alkohol und Kampher rasch verdampfen. Auch kann man die noch feuchte Masse mit Löchern versehen und dann rasch trocknen. Dieses poröse Celluloid löst sich in hohem Maasse und schnell in den Lösungsmitteln. Zu der Lösung in Aetheralkohol wird noch Essigsäure und Amylacetat gesetzt. Dadurch soll der Firniss auf Gegenstände haltbar aufgetragen werden können, auch wenn diese nicht erwärmt und nicht trocken sind. Als geeignetes Verfahren wird angegeben, das poröse Celluloid erst mit Essigäther und Essigsäure zu digeriren, dann Aether, darauf ein Gemisch von Ricinusöl und Alkohol, dann Terpentinöl, Alkohol und Amylacetat hinzuzusetzen.

Das Anstrichverfahren von J. Wojaczek in Wien (D. R. P. Nr. 27085) besteht darin, dass man den gegen Säuren oder Feuchtigkeit zu schützenden Gegenstand erst mit einem Anstrich versieht, welcher aus einer alkoholischen Lösung von Schellack und venetianischem Terpentin mit Zusatz von Kienruss besteht, hierauf die noch nassen, mit dem Anstrich versehenen Flächen mit fein gepulvertem Schellack bestreut und endlich diesen Schellackpulverüberzug niederschmilzt, indem man die betreffenden Gegenstände in einen entsprechend erhitzten Raum bringt, oder mit glühenden Kolben o. dgl. über die mit Schellackpulver bestreuten Flächen streift.

Nach O. Fischer in Karlsruhe (D. R. P. Nr. 28066) wird eine Untergrundfarbe gemischt aus: 100 Th. ungekochtem Blut, 10 Th. ausgebrühtem Leinsamen, 190 Th. Wasser und 10 Th. Kaliumchromat. Durch Vermischen von 275 Theilen dieser Farbe mit 75 Th. Erdöl, 20 Th. Leinöl, 1 Th. Braunstein, 1 Th. Salzsäure und 3 Th. Harz erhält man den Leinölersatz.

Zur Herstellung einer Maueranstrichmasse bleibt nach E. M. Wallern (D. R. P. Nr. 27997) mit Carbolsäure desinficirtes Blut einige Zeit sich selbst überlassen, wird dann mit Essigsäure und Alaun behandelt und gekocht, worauf man gleiche Theile Porzellanerde, etwas Wasserglas und Erdfarbe zusetzt (vgl. J. 1883. 1175).

Davies[1]) hat verschiedene Pechsorten untersucht (s. Tabelle S. 1202).

Kautschuk u. dgl.

Eine in den Wäldern von Cochinchina heimische, zu den Apocyneen gehörende Pflanze, Prameria glandulifera wird nach Pierre im südlichen Indien angebaut, weil sie bedeutende Mengen Kautschuk liefert[2]).

1) Chemist and Druggist 25 S. 504.
2) Bullet. de la Soc. d'Encourag. 1884 S. 152.

Benennung der Handelssorte	In Petroleumäther löslich	Unlöslich	Asche	Schwefel
Holztheerpech Nr. 1	24,44	75,56	0,20	0,69
Holztheerpech Nr. 2	18,70	81,80	1,06	0,41
Holztheerpech Nr. 3	15,86	84,14	0,48	0,59
Rosin-Pech	86,94	13,06	0,08	0,26
Stockholmer Pech	91,46	8,54	0,84	0,015
Stearin-Pech	71,05	28,95	5,50	0,04
Trinidad-Pech	36,24	63,76	37,76	3,47
Fein Syrisches Pech	48,16	51,84	0,68	6,13
Gering Syrisches Pech	49,68	50,32	2,64	5,65
Amerikanisches Pech Nr. 1	65,64	34,36	0,60	0,62
Amerikanisches Pech Nr. 2	63,62	36,38	0,26	0,85
Val de Travers Pech	9,76	90,24	90,24	0,41
Burgunder Pech	99,04	0,96	0,14	kein

Zur Herstellung von Guttaperchapapier wird nach F. C. Glaser in Berlin (D. R. P. Nr. 26079) gereinigte Guttapercha in heissen Knetmaschinen zu Blöcken geformt, dann zwischen fein polirten Walzen zu einer papierdicken Platte ausgewalzt und durch seitliches Auseinanderziehen zu einer äusserst feinen durchscheinenden Haut ausgereckt. Hierauf wird das Guttaperchapapier in einem geschlossenen Raum in der Weise aufgehängt, oder so gelagert, dass die einzelnen Flächen sich nicht berühren. Hier lässt man Dämpfe von Chlorschwefel, Chlorbrom oder Schwefelwasserstoff einwirken. — Bei Anwendung von Flüssigkeiten (Lösungen von Schwefelammonium, Bromschwefel, Wasserstoffsuperoxyd oder Schwefelwasserstoff in Wasser bezw. Alkohol) zieht man das ausgespannte Guttaperchapapier durch einen mit einer der genannten Flüssigkeiten gefüllten Trog und lässt es, nachdem es in kaltem Wasser gewaschen ist, an der Luft trocknen.

Weigandt[1]) macht Bemerkungen über die Herstellung von Gummiwaaren.

Die zusammengesetzten Condensatoren mit siebartigen Zwischenböden von Ch. A. Burghardt in Manchester (*D. R. P. Nr. 29155) sollen hauptsächlich zur Wiedergewinnung von Naphta, Benzol u. dgl. Stoffen dienen, wie solche bei der Herstellung von Gummiwaaren Anwendung finden; diese Apparate können aber auch zur Verflüssigung anderer Dämpfe benutzt werden. Die Condensatoren bilden einen aus mehreren ringförmigen Stücken *a* (Fig. 326) zusammengesetzten Kessel, welcher von dem das Kühlwasser oder eine andere Flüssigkeit enthaltenden Behälter *c* umgeben ist. Zwischen den einzelnen auf einander gestellten Stücken *a* sind dampf- und wasserdicht die Zwischenwände *b* angebracht, welche aus einem oder mehreren Drahtgeweben oder durchlöcherten Blechplatten bestehen von solcher Grösse,

1) Württemb. Gewerbebl. 1884 S. 348.

dass ihr Rand ausserhalb des Kessels in die Kühlflüssigkeit hineinragt, so dass also die Zwischenwände selbst abgekühlt werden. Der zu verflüssigende Dampf wird am unteren Ende durch das Rohr *d* eingeführt oder, mit Luft gemischt, eingeblasen, oder auch durch Verbindung des Rohres *e* mit einem Sauggebläse angezogen und findet auf seinem Wege durch den Kessel und beim Durchtritte durch die Zwischenwände *b* in denselben stets neue Kühlflächen. Die erzielte Flüssigkeit fliesst durch das Rohr *f* in den Behälter *g*, welcher auch noch durch ein zweites Rohr *h* mit dem Kessel verbunden werden kann, um die in *g* sich etwa entwickelnden Dämpfe in letzteren zurückzuführen.

Fig. 326.

Als Ersatz für Vollgummireifen füllen Eulner u. Lorenz in Halle (D. R. P. Nr. 27 929) einen gewöhnlichen Gummischlauch mit Buchdruckwalzenmasse o. dgl. und vereinigen die beiden Enden in bekannter Weise.

Ein Kautschukkegel für Diffusionsventile hatte nach A. Sieber[1]) folgende Zusammensetzung:

Kautschuk		29,11
mineral. Substanz 70,89	Schwefel	10,70
	Kalksteinpulver	60,19
		100,00

Schlecht vulkanisirte Kautschukröhren enthalten nach Limousin[2]) oft innen einen Anflug von Schwefel und können bei Herstellung von Sauerstoff Explosionen veranlassen.

Zur Wiedergewinnung von Kautschuk aus mit Baumwollgewebe durchzogenem Kautschukabfall soll dieser nach A. O. Bourn (Amer. P. Nr. 295 615) mit Salzsäure oder Salpetersäure behandelt werden, bis die Fasern zerstört sind.

Zum Kitten von Kautschuk auf Metallen wird eine Lösung von 1 Th. Schellack in 10 Th. Ammoniak empfohlen[3]).

Nach A. H. Huth in London (D. R. P. Nr. 29 032) werden Mischungen von Kaurigummi, Harz, Bernstein, Copallack, Sandarak und ähnlichen Körpern mit Erdwachs, Paraffin und ähnlichen Stoffen, deren Schmelztemperatur der Vulcanisirtemperatur der zu erzeugenden

---

1) Zeitschrift f. Zuckerindustrie in Böhmen 9 S. 36.
2) Journ. pharmac. chim. 1884 S. 201.
3) New Idea 1884 S. 288.

Produkte entspricht, nachdem sie vorher zur Austreibung von flüchtigen Oelen, Säuren u. dgl. einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt worden sind, in verschiedenen Mischungsverhältnissen dem Kautschuk oder der Guttapercha zugesetzt.

Schunke und Iwand in Görlitz (D. R. P. Nr. 25731) empfehlen ein Centrifugengefäss aus Guttapercha zur Beseitigung der Feuchtigkeit aus Wolle, Kunstwolle und Wollstoffen jeder Art, welche mit verdünnter Schwefelsäure, Chloraluminium, Chlormagnesium u. s. w. behufs Carbonisation der darin enthaltenen vegetabilischen Bestandtheile behandelt wurden, anstatt der bisher üblichen leicht oxydirenden Schleudergefässe aus Kupfer, Stahl oder Eisen und besteht aus einem metallischen Gerippe, welches mit Guttapercha allseitig überzogen ist.

L. Brouard in Paris (Oesterr. P. v. 10. Mai 1883) will Guttapercha mit Schwefel, Baumwolle, Zinkweiss, Colcothar und Antimonoxyd mischen, um daraus sogen. vegetabilisches Leder herzustellen.

E. Gautrelet[1]) berichtet über eigenthümliche störende Erscheinungen bei Kautschukwalzen an Linirmaschinen, welche auf Elektricitätsentwickelung zurückzuführen sind, da sie verschwanden, als man die Walze leitend mit dem Boden verband.

Eine Lösung von 75 Th. Kautschuk in 60 Th. Chloroform, gemischt mit 15 Th. Mastix gibt einen durchsichtigen Kitt für Glas u. dgl.[2]).

Zum Poliren von Gegenständen, welche mit dünnen Lagen von Xylonit oder ähnlichen Pyroxylinsubstanzen überzogen sind, löst man nach J. B. Edson in Adams (*D. R. P. Nr. 28296) den Xylonitüberzug durch Collodium u. dgl. theilweise auf und presst die Gegenstände dann zwischen glatten Glaswalzen.

Nach J. B. Edson (D. R. P. Nr. 27918) schneidet man aus Xylonit oder Verbindungen des Pyroxylins Platten, presst eine Anzahl solcher Platten von verschiedener Färbung und Dichte zu einem Stücke zusammen und zerschneidet dieses in senkrechter Richtung zu den einzelnen Platten wieder in Scheiben; letztere sollen alsdann annähernd die Struktur des natürlichen Elfenbeines zeigen.

F. Greening in London (Engl. P. 1883 Nr. 2481) will auf Nitrocellulose zunächst Ammoniakgas einwirken lassen, darauf in Ammoniumsulfatlösung legen; dann wird die Masse mit einer Lösung von Naphtalin und Chlorzink in Methylalkohol gemischt.

Nach S. Hahn in Berlin (D. R. P. Nr. 25535) werden Gegenstände dadurch mit einer Elfenbein ähnlichen Schicht überzogen, dass sie in eine Mischung von 80 Th. flüssigem Collodium, 6 Th. Sandarach-Gummi und 2 Th. Terpentin eingetaucht werden. Beim Trocknen der Schicht wird durch Erstarren der Tropfen die charakteristische Elfenbeinstruktur gebildet.

---

1) Répert. de pharm. 40 S. 163.
2) Monit. prod. chim. 1883 S. 64.

Eine Ueberzugsmasse für Walzen, Cylinder u. dergl., welche in Spinnereien verwendet werden, besteht nach J. Appelt in Reichenberg, Böhmen (D. R. P. Nr. 25 892) aus 5 Grm. Gelatine, gelöst in 250 Grm. Wasser, 30 Grm. Glycerin von 26° B., 15 Grm. einer 3-procentigen Lösung von Tannin oder doppeltchromsaurem Kali und 3 Grm. Campherspiritus. Das Ganze wird im Wasserbade bei 75° geschmolzen.

Gerberei und Leim.

C. Hartwich[1]) gibt eine Uebersicht der wichtigsten Gallen.

C. Councler[2]) berichtet über verschiedene Gerberrinden. — Mimosenrinden aus Tasmanien (I bezieh. II) und von Portland in Victoria (III bezieh. IV) hatten folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV
Trockensubstanz	88,65	91,75	88,25	90,75
Leicht löslichen Gerbstoff .	15,05	19,93	16,54	12,72
Schwer „ „ .	3,83	3,18	4,66	3,60
	18,88	23,11	21,20	16,32

Die Rinde II, wahrscheinlich von Acacia dealbata stammend, enthält viel Gerbstoff, aber auch ziemlich viel Farbstoff, während im Allgemeinen diese Rinden helle Brühen geben, also arm an Farbstoff sind, ein Umstand, welcher sie zur Darstellung hellfarbigen Sohlleders besonders geeignet macht. — Man kann den Gerbstoff der Mimosenrinden nicht, wie Neubauer bei Eichenlohe mit gutem Erfolge that, mit Knochenkohle statt mit Hautpulver ausfällen; man würde sonst jederzeit zu hohe Procentzahlen erhalten, da die „Wattles“ ausser Gerbstoff noch andere in Wasser lösliche und durch Knochenkohle fällbare Stoffe enthalten. Der Mimosa-Gerbstoff fällt Eisenoxydlösungen blauschwarz, bei Probe II wird diese dunkelblaue Färbung jedoch etwas verdeckt durch die Gegenwart von gelbbraunem Farbstoffe, welcher der Eisenfällung einen mehr grünlichen Ton gibt.

Altholzrinde von Quercus castanea, welche von Nordamerika aus zerfasert und dann zu Ballen gepresst nach Europa kommt, enthielt 8 bis 9 Proc. Gerbstoff. Die bastigen groben Fasern enthielten lufttrocken 4,73 Proc. leicht löslichen und 1,92 Proc. schwer löslichen Gerbstoff, die feineren Theile 86,5 Proc. Trockensubstanz, 9,35 Proc. Gesammtgerbstoff; darnach berechnen sich für 100 Th. Trockensubstanz 10,81 Th. Gerbstoff. Die untersuchte amerikanische Eichenrinde ist ein beachtenswerthes Gerbmittel und in der vorliegenden Form zur sofortigen Anwendung geeignet; sie steht jedoch unseren besseren Spiegelrinden an Gerbstoffgehalt merklich nach. — Von der in Südfrankreich und Nordafrika wachsenden Kermeseiche (Quercus coccifera) wird sowohl die Rinde des Stammes, als auch namentlich die der Wurzel, letztere unter dem Namen „Garouille“ oder „afrikanische Rinde“

1) Archiv der Pharm. 221 S. *819.
2) Gerberzeit. 1884 S. 75 bis 297.

verwendet. Die Gerbereien in Südfrankreich verbrauchten früher sehr erhebliche Mengen dieser sogen. „doppelstarken Rinde“, welche ein sehr gutes helles Leder liefert, dessen Farbe etwas ins Röthliche spielt. Die von Brandes in Hamburg bezogene Rinde ist dunkelbraun und enthält lufttrocken 90 Proc. Trockensubstanz, 7,88 Proc. leicht löslichen und 0,81 Proc. schwer löslichen Gerbstoff. Die Rinde enthält also weniger Gerbstoff als gute deutsche Spiegelrinde.

Birkenrinde aus Friedrichsruh enthielt 3,98 Proc. leicht löslichen und 0,97 Proc. schwer löslichen Gerbstoff; dieselbe würde sicher ein gutes helles Leder liefern.

Erlenrinde aus dem Revier Biesenthal zeigte auf 100 Th. folgende Gehalte:

Fällungszeit	Alter in Jahren	Lufttrockene Substanz				Trockensubstanz		
		Trockensubstanz	Gerbstoff			Gerbstoff		
			leicht löslicher	schwer löslicher	zusammen	leicht löslicher	schwer löslicher	zusammen
Mai 1882 . .	39	82,0	11,15	0,53	11,68	13,60	0,65	14,25
December 1882	39	89,3	5,35	2,03	7,38	5,99	2,27	8,26
Mai 1883 . .	39	93,2	6,02	2,15	8,17	6,46	2,31	8,77
Mai 1882 . .	19	89,5	11,82	0,71	12,53	13,21	0,79	14,00
Mai 1883 . .	19	88,33	8,93	2,22	11,15	10,11	2,51	12,62

Noch vor kurzer Zeit wurde in Russland weit mehr mit Weidenrinde als mit Eichenrinde gegerbt und auch jetzt noch wird ein grosser Theil des echten russischen Juchtenleders (welches übrigens von deutschen Fabrikaten längst an Güte übertroffen ist) mit Weidenlohe gegerbt. Man verwendet jedoch hauptsächlich die Rinde von baumartigen Weiden, am liebsten von solchen, welche 14 bis 20 Jahre alt sind, schält sie also ungefähr in dem Alter, wie unsere Eichenstockausschläge. Die bei der Korbweiden-Industrie abfallenden Rinden, welche meist nur 1, selten 2 Jahre alt sind, hat man auch versuchsweise zum Gerben verwendet; sie sind jedoch nicht beliebt. Von Krahe in Prummern eingeschickte Rinden von einjährigen Korbweiden enthielten auf 100 Theile:

Rinde von Salix	Lufttrockene Substanz				Trockensubstanz		
	Trockensubstanz	Gerbstoff			Gerbstoff		
		leicht löslicher	schwer löslicher	zusammen	leicht löslicher	schwer löslicher	zusammen
purpurea	92,2	0,86	0,86	1,72	0,93	0,93	1,86
viminalis	92,1	2,14	1,28	3,42	2,32	1,39	3,71
purpurea × viminalis	91,3	2,70	2,01	4,71	2,96	2,20	5,16
caspisca	83,63	1,34	1,28	2,62	1,60	1,53	3,13
amygdalina . . .	92,5	2,27	0,90	3.17	2,45	0,97	3,42

Ausser Gerbstoff enthielten diese Weidenrinden noch reichliche Mengen von Stoffen, welche durch Knochenkohle, nicht aber durch Hautpulver ausfällbar sind. Der Gerbstoffgehalt ist am geringsten bei Salix purpurea, am grössten bei Salix purpurea × viminalis; dieser Bastard steht in Bezug auf Gerbstoffgehalt keineswegs in der Mitte zwischen den beiden Stammarten. Nirgends aber steigt der Gesammtgerbstoffgehalt über 4,71 Proc. der Lufttrockensubstanz. Bekanntlich haben viele Gerber neuerdings gänzlich abgesehen von der Verwendung deutscher Eichen-Altholzrinde, welche ihrerseits immer noch den durchschnittlichen Gehalt der Korbweidenrinde übertrifft; letztere hat schon aus diesem Grunde keine Aussicht auf Verwendung als Gerbmittel.

Knoppern haben nach W. Eitner[1]) zwar ihre frühere hohe Bedeutung für die österreichische Sohllederfabrikation verloren, die Ernte des Jahres 1884 ist aber überall so reichlich ausgefallen, dass die Knopper erheblich billiger und somit wieder wichtiger geworden ist. Verschiedene Proben der neuen Ernte auf den normalen Feuchtigkeitsgehalt von 12 Proc. bezogen, hatten folgende Gerbstoffgehalte auf 100 Theile:

Niederösterreich, Gegend von Wallsee a. d. Donau	25,81
Steiermark, Gegend von Graz	31,25
„ „ Deutsch-Landsberg . .	26,45
„ „ Gonobitz	28,30
Kroatische Grenze	27,41
Gegend von Marburg	30,40
Krain, Gegend von Laibach	26,07
Ungarn, Eisenstadt, Ebene	30,04
„ Gebirge	31,65
Steinamanger	30,30
Somogy, prima beste Durchschnittsqualität	30,73
Körmend	23,94 bis 30,69
Gross-Wardeiner prima Durchschnittsqual.	32,34
Hochprima Rima-Szombath	33,53
Rima-Szombath (andere Quelle) . . .	35,02
Siebenbürgen, Gegend von Schässburg	27,84 bis 31,36
„ „ Hermannstadt . . .	31,74 u. 28,89
Croatien	30,08
Slavonien	31,73

Ueber das Preisverhältniss von rohen Gerbmitteln und den daraus bereiteten Extracten macht C. Councler[2]) bemerkenswerthe Angaben. Rothes Quebrachoholz (Loxopterygium Lorentzi) hatte in verschiedenen Proben folgende Zusammensetzung auf 100 Th. lufttrockener Substanz:

1) Gerber 1884 S. 269.
2) Zeitschrift f. Forst- u. Jagdwesen 1884; Gerberzeit. 1884 S. 275.

Bezugsquelle	Gerbstoff			Trocken-substanz
	leicht löslicher	schwer löslicher	Gesammt	
Gebrüder Fahr in Pirmasens	9,20	8,60	17,80	88,7
	9,05	7,59	16,64	90,0
	7,96	9,18	17,14	88,5
	7,66	8,76	16,42	87,5
„Flora“, Actiengesellschaft für Farbholzfabrikate in Hamburg	9,245	10,105	19,35	88,0
	10,97	8,39	19,36	90,0
	10,21	7,96	18,17	89,5
	7,96	9,25	17,21	87,5
Bolzmann u. Bösenberg, Hamburg	8,39	9,89	18,28	88,0

100 Kilogrm. kosten 16 bis 18 Mark, so dass 1 Kilogrm. Gerbstoff weniger als 1 Mark kostet. Hiernach ist etwa die Hälfte des gesammten Gerbstoffes der Quebracholohe schwer löslich. Hiermit mag es im Zusammenhange stehen, dass bei Anwendung derselben nach dem alten direkten Verfahren der Lohgerbung bei weitem nicht aller Gerbstoff ausgenutzt wird und die zurückbleibende Lohe noch grosse Mengen desselben enthält, welche also verloren gehen. Will der Gerber den gesammten Gerbstoffgehalt der Quebracholohe verwenden, so muss dieselbe mit heissem Wasser ausgezogen werden. — Von der Actiengesellschaft für Farbholzfabrikate in Hamburg gelieferte feste Quebrachoextracte enthielten 53,6 bis 60,2 Proc., flüssiges 36,3 Proc. Gerbstoff, so dass 1 Kilogrm. Gerbstoff 1,20 bis 1,50 Mark kostet.

Ungarische Fichtenrinde enthielt lufttrocken 9,33 Proc. leicht löslichen und 3,13 Proc. schwer löslichen Gerbstoff bei 89,5 Proc. Trockensubstanz. 100 Kilogrm. Rinde kosten etwa 11 Mark, 1 Kilogrm. Gerbstoff somit 1 Mark. Von der ungarischen Fichtenlohe-Extractfabrik von A. Haasz gelieferter Fichtenlohauszug enthielt nur 14,12 Proc. Gerbstoff. 100 Kilogrm. desselben kosten 43 Mark, 1 Kilogrm. Gerbstoff somit 3,05 Mark. — Aehnlich steht es mit dem gleichfalls von A. Haasz gelieferten Eichenlohextract, in welchem Councler 17,07 Proc. Gerbstoff fand. 100 Kilogrm. dieses Auszuges kosten 55 Mark, 1 Kilogrm. des darin enthaltenen Gerbstoffes wird sonach mit 3,22 Mark bezahlt. Der Gerber kann sich aus guter inländischer Eichenspiegelrinde viel billiger selbst einen Auszug bereiten. Trotz des hohen Preises haben diese zwei Extracte eine ausgedehnte Verbreitung gefunden, wohl hauptsächlich deshalb, weil Haut sich mit denselben schwellen lässt, was durch Quebracho- oder Kastanienholz nicht wohl möglich ist; man verbraucht vielfach das schon in kaltem Wasser leicht lösliche Fichtenlohextract neben Quebrachoauszügen, würde jedoch bei Anwendung von selbst bereitetem Fichtenrindeauszug billiger zum Ziele kommen.

Lufttrockenes Kastanienholz enthielt 92,89 Proc. Trockensubstanz, 5,48 Proc. leicht löslichen und 3,01 Proc. schwer löslichen

Gerbstoff. In dieser Form kostet 1 Kilogrm. Gerbstoff 0,94 Mark, da 100 Kilogrm. Edelkastanienholz sich zu 8 Mark berechnen. 100 Kilogrm. sogen. „extraprima“ festes Kastanienholzextract kosten dagegen ab Hamburg 44 Mark und 100 Th. enthielten 51,84 Th. Gerbstoff, so dass in Gestalt dieses Handelsartikels 1 Kilogrm. Gerbstoff schon für 0,85 Mark zu haben ist. Ein Hauptvorzug aller dieser Extracte ist die leichte Lösbarkeit derselben in Wasser, welche eine sofortige Anwendung derselben zum Gerben ermöglicht, also Zeitersparniss bedingt. — Sumachextract aus der Hamburger Fabrik enthält 30,1 bis 30,3 Proc. Gerbstoff, flüssiger Extract von 30° B. sogar nur 11,55 Proc. Da 100 Kilogrm. Extract 92 bezieh. 52 Mark kosten, so stellt sich 1 Kilogrm. Gerbstoff auf 3 und 4,50 Mark, während dasselbe in Form von Sumach für etwa 2 Mark gekauft werden kann. Sumachextract enthält viel Gallussäure, ist daher zum Schwarzfärben sehr brauchbar, zum Gerben dagegen zu theuer.

Erlenholz enthielt 0,43 Proc., Ebereschenholz nur 0,17 Proc. Gerbstoff; beide sind daher zur Herstellung von Extract nicht geeignet. Zapfen von Pinus maritima enthielten, 0,22 Proc. leicht löslichen, 1,02 Proc. schwer löslichen Gerbstoff, die Zapfen der allgemeinen Kiefer (Pinus silvestris) nur 1,13 Proc. schwer löslichen Gerbstoff, so dass auch sie nicht zur Extractfabrikation angewendet werden können.

F. Simand[1]) untersuchte den Extractgehalt verschiedener Gerbmittel:

Gerbmaterial	100 Th. trock. Gerbmaterial enthalten Extractivstoffe	Darin		100 Th. trockener Extract entsprechen Gerbstoff
		Asche	Gerbstoffe	
Ungarische Eichenrinde	18,60	0,97	7,25	38,98
Französische Prima Eichenrinde	23,22	1,09	10,74	45,05
Französische Eichenrinde	19,65	0,98	8,47	43,10
Italienische Eichenrinde	17,00	1,06	6,36	37,41
Ausgelaugte, vorher in Satz gebrauchte französische Eichenlohe	5,87	0,69	1,94	33,05
Französische Eichenlohe vom ersten Satz	14,28	1,65	4,29	30,04
Fichtenrinde	23,39	0,72	7,64	32,67
„	22,55	0,68	7,79	34,55
„	19,58	0,69	6,81	34,78
Gebrauchte Fichtenrinde	10,76	0,62	3,77	35,04
„ „	6,57	0,30	2,27	34,55
Valonea Astaco J. 1880	52,79	2,80	33,78	63,99
Valonea Smyrna J. 1880	58,66	3,57	35,64	60,75
Valonea	47,49	3,05	31,63	66,60
Ausgelaugte Valonea	26,02	2,85	10,83	41,62

1) Gerber 1884 S. 54 und 173.

Die Zusammensetzung der käuflichen Extracte hängt nicht allein von dem verwendeten Rohstoffe, sondern auch wesentlich von der Art der Herstellung ab.

Nach W. Eitner[1]) ist der im Handel vorkommende Eichenholzextract keineswegs immer aus Eichenholz hergestellt. Einzelne Sorten erwiesen sich geradezu als Kastanienholzextract, andere als Gemische. Von den Hölzern der in Mitteleuropa häufig vorkommenden Eichenarten enthält nur das Holz der Stein- oder Traubeneiche eine solche Menge von Gerbstoff (4 bis 6,5 Proc.), dass es zur Extractgewinnung tauglich ist, und zwar enthält nur das Kernholz von sehr mächtigen Stämmen solche Gerbstoffmengen, wohingegen Splintholz, Astholz, Zweige (sammt Rinde), so wenig Gerbstoff enthalten, dass sich deren Verarbeitung auf Extract, selbst wenn man dieses Material umsonst erhielte, nicht lohnt. Nun dürften sich nur wenige Gegenden finden, wo so viel für die Extracterzeugung geeignetes Material an Eichenholz so billig erhältlich ist, dass es für diesen Zweck verwendet werden könnte. Eitner ist überzeugt, dass Eichenrindengerbstoff ganz verschieden ist von Eichenholzgerbstoff, sowohl seiner chemischen Zusammensetzung nach, als in seiner Wirkung als Gerbemittel; Eichenholzgerbstoff hat u. a. eine ganz andere, dem Kastanienholzgerbstoffe ähnliche Farbe, wie der Rindenextract, und liefert auch dem entsprechend dunklere, ins Graugrüne ziehende Töne auf dem Leder. Neben dieser Verschiedenheit des Gerbstoffes besteht zwischen Eichenholz- und Eichenrindenextract noch der wichtige Unterschied und zwar zu Gunsten des Rindenextractes, dass letzterer auch die vielen Säure bildenden Stoffe enthält, welche in der Rinde vorkommen und das Material für die dem Gerbeprocesse so nothwendigen Sauerbrühen liefert. Mit Eichenrindenextract ist es möglich, Leder von derselben Güte herzustellen, welches man mit der Eichenrinde selbst erzeugt; mit Eichenholzextract — als solchem allein ist dies ganz unmöglich. — Der Eichenholzextract, welcher dem Kastanienholzextracte an Wirkungswerth vollständig gleichkommt und sich von diesem nur durch einen ungewöhnlichen Farbenton unterscheidet, wirkt ebenso wie dieser beim Gerbeprocesse nur durch den Gerbstoff- und Farbstoffgehalt und kann eben nur nach dieser Richtung hin, also zum Verstärken des Gerbstoffes, mit Erfolg nur bei gleichzeitiger Verwendung von genügendem und gutem Rindenmateriale oder in Mischung mit Rindenextracten verwendet werden, weil nur in den Rindenextracten jene Stoffe in hinreichender Menge vorhanden sind, welche neben dem Gerbstoff für die Erzielung eines guten Leders erforderlich sind. — Eine Unterscheidung zwischen Eichenrinden- und Eichenholzextract ist sehr leicht zu treffen: der Rindenextract hat den charakteristischen Geruch der jungen Eichenrinde, welcher sich bei Einbringen des Extractes in heisses Wasser besonders stark wahrnehmen lässt. Eichenholz- und Kastanienholzextract haben hingegen wieder

---

1) Gerber 1884 S. 256.

einen anderen charakteristischen Geruch; ersterer riecht wie ein gedickter Süssholzsaft (Lakrizen), der andere hat den Geruch von Zwetschgenmus (sogen. Povidl); bei gemischten Extracten wird dieses Unterscheidungsmerkmal allerdings hinfällig. — Die oft gebrauchte Bezeichnung „Eichenextract“ führt zu Täuschungen des Käufers.

M. Riegel[1]) untersuchte das Verhalten der Gerbstoffbrühen beim Kochen. Es zeigte sich, dass beim Kochen der verschiedenen Brühen der Gehalt an Gerbstoff nicht geändert wird, dass aber bei allen Brühen der gelbliche Farbton mehr oder weniger ins Röthliche gezogen wird. Bei der Herstellung der Extracte darf daher sehr wohl heisses Wasser verwendet werden; bei 115° bezieh. 2 Atm. wird dagegen Gerbstoff zersetzt.

Zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes von Gerbmitteln ist nach F. Simand[2]) das verbesserte Löwenthal'sche Verfahren, für alle praktischen Zwecke wenigstens, allen anderen vorzuziehen. Bei Untersuchung von Gerbstoffextracten ergab sich nun, dass die mit heissem Wasser hergestellte Lösung derselben einen höheren Gerbstoffgehalt ergab, als wenn bei gewöhnlicher Temperatur gelöst war:

Extract von	In kaltem Wasser gelöst, Proc. Gerbstoff	In heissem Wasser gelöst, Proc. Gerbstoff	Differenz für 100 Th. Extract	Entspricht auf 100 Th. Gerbstoff gerechnet	Anmerkung
Quebrachoholz fest	70,09	73,08	2,99	4,09	Der käufliche Extract, vor der Analyse getrocknet.
Valonea, fest .	68,59	70,44	1,85	2,62	Selbst erzeugt, vor der Analyse getrocknet.
Eichenholz . .	15,09	15,47	0,38	2,45	18° B., selbst erzeugt.
Fichten . . .	13,72	14,31	0,59	4,13	32° B. } Käuflicher Extract.
Eichenrinden .	23,72	24,37	0,65	2,67	32° B. } Käuflicher Extract.
Kastanienholz .	22,68	23,52	0,84	3,57	31° B. } Käuflicher Extract.
Sumach . . .	10,75	13,38	2,63	19,66	34° B. } Käuflicher Extract.

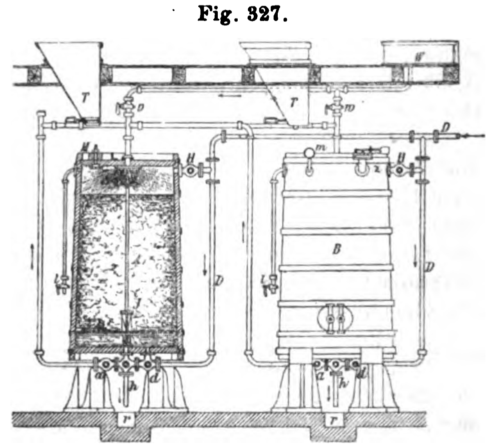
Der Grund dieses Verhaltens kann nur darin gesucht werden, dass zur Herstellung der Extracte die Gerbemittel mit heissem Wasser ausgezogen werden. Je verdünnter diese Lösung ist, um so weniger scheidet sich beim Erkalten als unlöslich aus, je concentrirter, um so mehr. Da nun aber die in kaltem Wasser schwer oder nicht löslichen Stoffe besonders dunkle Brühen geben, so sollte darauf gehalten werden, bei der Herstellung der Extracte möglichst concentrirte Auszüge zu gewinnen. Ferner sollte bei Untersuchungen von Gerbstoffextracten stets angegeben werden, ob dieselben kalt oder warm aufgelöst sind.

---

1) Gerber 1884 S. 102.
2) Gerber 1883 S. 211.

W. A x in Siegen (*D. R. P. Nr. 24 752) empfiehlt zur Gewinnung von Gerbstoffen zwei Fässer *A* und *B* (Fig. 327), welche mit Manometer *m* und Sicherheitsventil *z* versehen sind. Die Fässer werden durch Mannloch *M* vom Trichter *T* aus mit Lohe u. dgl. gefüllt. Dann öffnet man die Wasserhähne *w* und *v*, so dass aus dem Behälter *W* durch die Brause *S* Wasser auf die Lohe fliesst. Der so erhaltene erste Auszug, welcher sich unter dem Siebboden *b* sammelt, ist besonders rein und kann zum Gerben aller Arten von Leder verwendet werden. Die Flüssigkeit lässt man durch Rohr *h* in die Ablaufrinne *r* fliessen. Will man jedoch mittels dieser Apparate eine concentrirte Gerblösung für Bodenleder (Sohlleder o. dgl.) erzielen, so wird die Füllöffnung *M* dicht verschlossen, der nach unten führende Lufthahn *l* geöffnet, der Wasserzufluss von oben durch Schliessen der Hähne *w* und *v* abgestellt und durch Rohr *D* Dampf unter den Siebboden *b* geführt. Hat dieser die Luft durch den Hahn *l* ausgetrieben, so wird der Hahn *d* geschlossen und der zum Dampfstrahlgebläse *J* führende Hahn geöffnet, so dass der Dampf die Lohbrühe unter dem Siebboden ansaugt und in die Brause *S* hebt. Bei dieser heissen Auslaugung soll der Dampfdruck unter 2 Atm. bleiben, damit der Gerbstoff nicht zersetzt wird. Soll der erhaltene Loheauszug verstärkt werden, so schliesst man den Hahn zum Dampfstrahlgebläse, öffnet die Hähne *H* und *a*, so dass der Dampf die Brühe durch Rohr *A* in den mit Gerbstoff haltigen Stoffen gefüllten Apparat *B* drückt.

Fig. 327.



Der von H. Parenty [1]) empfohlene Apparat zum Auslaugen des Ammoniumsulfates aus Gasreinigungsmasse, der Alkalien aus Holzasche, zur Herstellung von Auszügen aus Gerbmitteln Panamaholz, Chinarinde u. dgl. besteht aus 4 Bottichen *D* (Fig. 328 u. 329 S. 1213), von denen ein jeder etwa 60 Liter Wasser und 60 Kilogrm. der auszulaugenden Stoffe fassen kann. Die auf einem Gestelle von Eichenholz ruhenden Bottiche sind jeder mit dem folgenden durch ein Metallrohr *a* mit einander verbunden, welches sich in dem folgenden Bottiche an einen senkrechten, unten und oben offenen Kanal *b* fortsetzt. Ein jeder der 4 Kanäle lässt sich durch ein Ventil unterhalb der Verbindungsröhren

1) Revue industr. 1884 S. 353.

schliessen, um die Verbindung der betreffenden zwei Bottiche aufheben zu können. Ein am Boden jedes Bottiches unterhalb des senkrechten Kanales befindliches Rohr *d* dient zum Entleeren des Bottiches und gestattet die mit einem Siebbleche bekleidete Aussparung *c* ein völliges

Fig. 328.

Fig. 329.

Abziehen der Flüssigkeit. Ueber diesen vier Auslaugebottichen steht der Wasserbehälter *A*, welcher im Boden vier den Bottichen entsprechende Oeffnungen hat. Der Wasserbehälter fasst 75 Liter Wasser, ist mit einem Wasserstandsrohre *E* und einem U-Rohre *C* versehen, welches zur Erkennung der Zeitdauer des Wasserabflusses dienen soll. Bestehen die auszulaugenden Substanzen aus kleinen Bruchstücken, oder sind dieselben pulverförmig, so werden die Oeffnungen der Verbindungskanäle mit feinem Metalldrahte bekleidet. Ist das Lösungsmittel flüchtig, so werden die Deckel unter Wasserverschluss befestigt. Die Handhabung des Apparates geschieht in derselben Weise wie die des sogen. Shanks'schen (richtiger Buff-Dunlop'schen) Auslaugekastens.

J. D. Wilson (D. R. P. Nr. 29156) will Myrobalanen und ähnliche Gerbmittel mit einer Kochsalzlösung ausziehen (vgl. S. 466).

R. Jackson[1]) will zur Bestimmung des Gerbstoffes das specifische Gewicht der Lohauszüge feststellen, dann die Flüssigkeit mit Bleicarbonat behandeln und das specifische Gewicht nochmals bestimmen. Der Unterschied beider Bestimmungen bei 15,5° getheilt durch 0,0038 soll den Gehalt an Gerbsäure ergeben (vgl. S. 466).

W. Eitner[2]) macht weitere werthvolle Mittheilungen über Extractgerberei.

W. Ax in Siegen (*D. R. P. Nr. 24008) beschreibt einen Apparat zum Entsalzen, Einweichen und Schwitzen der Häute.

W. Eitner[3]) zeigt durch entsprechende Versuche, dass die Fettflecke auf den Fichtenkerzen durch Fett entstehen, welches der Haut von der Aaseite her anhaftet und wegen ungenügender Reinigung

1) Chemic. News 50 S. 179.
2) Gerber 1884 S. 39, 75, 183.
3) Gerber 1884 S. 207.

vor dem Aeschern dabei in Kalkseife verwandelt wird, welche in die Haut eindringt. Man kann daher die Fettflecke durch sorgfältiges Reinigen der Haut vor dem Aescher vermeiden oder besser dadurch, dass man den Aescher ganz entfallen lässt, dafür das Abgehen der Haare durch Schwefelnatrium veranlasst, wonach man das Fett beim Ausscheeren gleichzeitig mit dem Fleische abnimmt. Dadurch wird die Entfernung des Fettes gründlicher und auch auf bequemere Weise vor sich gehen, als wenn die Haut vor dem Aescher von Fett befreit wird. Bleibt beim Ausscheeren an der Fleischseite fettreiches Zellgewebe sitzen, so tritt während der Gerbung und beim Austrocknen der Leder aus den Fettzellen, welche durch die Gerbung zusammengezogen also gepresst werden, das Fett aus und wird begierig von dem Ledergewebe angezogen und aufgenommen. Es kommen solche Durchfettungen auch bei geschwitzten Sohlledern vor, wo also das Fett nicht in Form von Kalkseife in die Haut gebracht werden kann, in welchem Falle nur ein mangelhaftes Ausscheeren der Häute die Schuld an dem Fehler trägt. — Bei der Enthaarung rechnet Eitner[1]) auf 1 Kilogrm. Grünhaut 4 Grm. Schwefelnatrium, welche in 200 Kubikcentim. Wasser gelöst werden. Die Lösung wird mit Kalk entsprechend verdickt, so dass der ganze Schwödebrei eine dünnflüssige Masse bildet; es kommt je nach Güte des Kalkes auf 1 Th. Schwefelnatrium 3 bis 5 Th. gebrannter Kalk. Häute, welche mit dieser Mischung tüchtig bestrichen wurden, lassen in 2 bis 3 Stunden vollständig Haare, Grundhaare und Gneist, können leicht enthaart werden und erfahren weiters dieselbe Behandlung wie Häute nach dem Aescher. Häute, welche in angegebener Weise für die Gerbung vorbereitet wurden, werden nach derselben keine Spur von den jetzt so häufig vorkommenden Fettflecken zeigen.

W. Eitner[2]) bespricht ferner ausführlich die Vorkommnisse in der Sommer- und Wintergerberei.

Ph. Garnier in Paris (*D. R. P. Nr. 29747) beschreibt eine Maschine zum Zurichten von Leder, — J. W. Vaughn in Peabody (*D. R. P. Nr. 24824) eine solche zum Ausrecken und Glätten von Leder.

J. Roberts (Amer. P. Nr. 304958) will beim Gerben die Fleischseite der Häute mit einer concentrirten, die Narbenseite mit verdünnten Gerbbrühen behandeln.

Zum Zweck der Mineralgerbung tränkt man nach L. Starck in Mannheim (D. R. P. Nr. 28881) Moostorf mit den Lösungen von mineralischen Gerbmitteln. Man vermengt zu diesem Zweck eine Lösung von Alaun und Kochsalz in den bei der Weissgerbung üblichen Mischungsverhältnissen mit dem Moostorf, bis eine dickbreiige Masse entstanden ist, mit der dann die zu gerbenden Häute ähnlich wie mit gewöhnlicher Eichenlohe in Gruben versetzt werden. In gleicher Weise können an-

1) Gerber 1884 S. 257.
2) Gerber 1884 S. 17 bis 283.

dere zum Gerben benutzte Gerbemineralien von Moostorf absorbirt werden, um das Versetzen in Gruben anwenden zu können.

Käuflicher Fischthran enthält nach W. Eitner[1]) bis 50 Proc. Vaselinöl, wodurch das Leder verdorben wird, wenn man diese Zumischung nicht kennt.

Zur Herstellung von Leder mit zweifarbiger Narbenseite wird nach Gebr. Hausmann (D. R. P. Nr. 27352) auf hellfarbig grundirte genarbte Leder eine dunklere Farbe in der Weise aufgetragen, dass die dunklere Farbe nur die hervortretenden Theile der Narbe trifft und den Grund hell lässt. Das Auftragen geschieht entweder mit einem mit feinem Flanell überzogenen Ballen oder einer mit Flanell überzogenen Walze.

E. Simon[2]) bespricht die Verwendung der Anilinfarben in der Lederfärberei; — W. Eitner[3]) empfiehlt hierfür Chinolingelb.

Zur Herstellung von Kunstleder wird nach V. Klein in Budapest (D. R. P. Nr. 28887) auf gekochte Holzfasern ein Gemisch von holländischem Leinöl, Silberglätte und Rebenschwarz, nachdem dieses Gemisch gut abgekocht, abgelagert und sodann mit Siccativfirnissextract versetzt worden ist, in heissem Zustande beiderseits aufgebracht. Alsdann werden die vom Fett durchdrungenen Platten nach ihrer Ablagerung und Erhärtung an der Luft durch Eisenwalzen hindurchgelassen und gut satinirt, worauf noch ein zweiter Anstrich in derselben Weise und mit demselben Gemisch unter Zusatz von Siccativpulver, zwecks schnelleren Trocknens, und von Terra sienna, zwecks Erzielung der röthlichen Lederfarbe folgt.

Nach E. Bauer in Wien (D. R. P. Nr. 27503) wird Eiweiss, unter Umständen versetzt mit Dextrin, Gummi u. dergl., mit Glycerin, fettem Pflanzenöl und concentrirter Kautschuklösung zu einer Masse vermischt. Diese Masse wird, erforderlichen Falles nach Einrühren eines Farbstoffes, auf ebene Platten gegossen und bis zum Erstarren liegen gelassen. Die erstarrte Schicht wird bei niedriger Temperatur auf Spannrahmen getrocknet und durch mehr oder minder langes Eintauchen in flüssigen Gerbstoff wie Leder gegerbt.

Leim. Nach G. Fry in London (D. R. P. Nr. 28326) werden die betreffenden thierischen Stoffe in einem mit Dampfmantel versehenen Kochkessel mit Magnesiumbisulfit unter 0,33 bis 0,66 Atm. Druck gekocht; will man nur das Fett gewinnen, so kann man den Druck auf 6 Atm. steigern. Zur Herstellung guter Gelatine füllt man z. B. die gröblich zerkleinerten Knochen in den Kochapparat und lässt so viel 0,75 Proc. Schwefligsäure enthaltende Magnesiumbisulfitlösung einfliessen, dass die Knochen während des Kochverfahrens ganz mit Flüssigkeit bedeckt bleiben. Der Kochapparat wird hierauf geschlossen

1) Gerber 1884 S. 99.
2) Gerberzeit. 1884 S. 68.
3) Gerber 1884 S. 3.

und die Temperatur allmählich gesteigert, bis der Druck etwa 0,33 Atm. erreicht, auf welcher Höhe er etwa 3 Stunden hindurch erhalten wird. Dann lässt man den Dampf abblasen und trennt die Flüssigkeit von den festen Bestandtheilen auf eine beliebige Weise. Die Flüssigkeit lässt man abkühlen, wobei die Unreinigkeiten sich zu Boden setzen, während das Fett oben auf der Gelatinelösung schwimmt. Die Trennung der Gelatinelösung vom Fette einerseits und vom Bodensatze andererseits geschieht auf beliebige, bekannte Weise.

Bauschinger[1]) bestimmte die Bindekraft verschiedener Leimsorten. Zu diesem Zweck wurden 2 Stück Rothbuchenholz so aufeinandergelegt geleimt, dass ihre Fasern parallel liefen und jedes um 1 Centimeter über das andere hervorsprang, so dass die verleimte Fläche 10 zu 10 = 100 Quadratcentim. gross war (Fig. 330). Nach gehörigem Trocknen wurden diese Probestücke in den Abscheerungsapparat der Werder'schen Prüfungsmaschine so eingespannt, dass die scheerenden Kanten der Stahlbacken desselben in die von den vorspringenden Theilen der Holzstücke gebildeten einspringenden Winkel, also gerade am Ausgang der Leimfuge eingriffen (Fig. 331). Indem man dann jene Kanten durch eine allmählich gesteigerte und gemessene Kraft gegen einander zu bewegen suchte, wurden zuletzt die beiden Holzstücke in der verleimten Fläche über einander weggeschoben und auf diese Weise die Bindekraft des Leimes durch die, in der verleimten Fläche

Fig. 330. Fig. 331. Fig. 332.

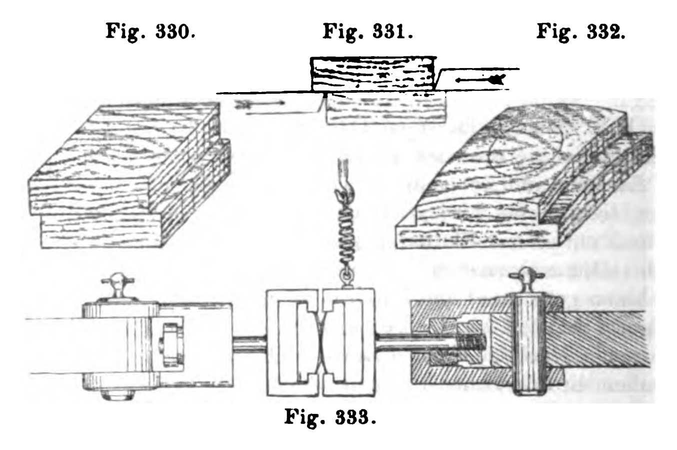


Fig. 333.

stattfindende Schubfestigkeit gemessen, welche durch einfache Division in Kilogrammen und Quadratcentimetern ausgedrückt werden kann. Die Trennungsflächen der Holzstücke zeigten hierbei, dass meistens der Leim vom Leim getrennt worden war, und nur manchmal auch Theile aus dem Holze mit herausgerissen wurden, niemals aber der Leim vom Holze gelöst werden konnte. Wenn man bedenkt, dass bei einigermaassen guter

1) Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1884 S. *1 und 210.

und richtiger Verleimung der Leim in die Poren des Holzes eindringt, so leuchtet ein, dass er nach seiner Erhärtung so fest darin haften bleiben muss, dass entweder das Holz vom Holz oder der Leim vom Leim reisst, wenn die vereinigten Holzstücke gewaltsam wieder getrennt werden. Dies wird auch in der Praxis immer so vor sich gehen, und deshalb sind Versuche, wie die obigen, wo immer eigentlich nur die Schubfestigkeit des erhärteten Leimes gemessen wird, immerhin maassgebend für die Beurtheilung der Bindekraft des Leimes. — Zur Bestimmung der Zerreissfestigkeit wurden Bretter aus gutem, trockenem Buchenholz von 12 Centim. Breite, 4,5 Centim. Dicke und etwa 3 Meter Länge, allseitig gut abgehobelt, in 15 Centim. lange Stücke zerschnitten. Denselben wurde durch weitere Bearbeitung im Schraubstock und auf der Drehbank die vorstehende Form gegeben (Fig. 332 S. 1216), wobei, wie ersichtlich, der vordere Theil die Gestalt eines abgestumpften und sehr stumpfen Kegels von nur 0,5 Centim. Höhe erhielt. Die obere, kreisförmige Deckfläche desselben wurde gut eben abgerichtet und an mittelfeinem Sandpapier auf der Richtplatte abgeschliffen zu gleichem Zweck, wie oben bei den Versuchsstücken für Abscheerung. Mit diesen Kreisflächen, deren Grösse 36 Quadratcentim. betrug, wurden je zwei solche Stücke aneinander geleimt und das so erhaltene Probestück, nach gehöriger Trocknung des Leimes in die in Fig. 333 (S. 1216) abgebildete Vorrichtung eingespannt. Dieselbe besteht aus zwei Bratzen, welche die vorstehenden Ränder der Probestücke übergreifen und an deren Rücken Stäbe eingeschraubt sind, die an ihren entgegengesetzten Enden mittels Kugellagern in diejenigen Köpfe der Werder'schen Prüfungsmaschine eingespannt werden, welche zur Prüfung von Rundstäben aus Eisen, Stahl u. dgl. dienen. Der sicheren gleichmässigen Anlage der vorspringenden Ränder der Probestücke an den Innenflächen der Bratzen halber wurde die Vorderfläche jener schwach, d. h. in einem grossen Radius gewölbt, so dass die Anlage hauptsächlich nur in der Mitte stattfand (vgl. Fig. 332, wo diese Wölbung etwas übertrieben abgebildet ist, um sie deutlich sichtbar zu machen). Von den beiden ziemlich schweren Bratzen ist die hintere auf eine Unterlage gelegt, die vordere aber, die dem Zuge ungehindert folgen können muss, aufgehängt und zwar an eine schraubenförmig gewundene Feder, so dass sie nach allen Seiten leicht beweglich ist. Indem diese letztere Bratze an dem in sie geschraubten Stab durch eine allmählich gesteigerte Kraft vorwärts gezogen, die hintere aber festgehalten wurde, musste schliesslich das Versuchsstück reissen. Durch die sehr flache Abdachung der sich gegenüberstehenden Kegelflächen war ein rasches Anwachsen der Querschnitte durch das Holz von der Leimfläche ab erzielt und den zunächst anliegenden Holzfasern also ein grösserer Halt gesichert. In der That erfolgte fast in allen Fällen ein glattes Trennen des Leimes vom Leim, und nur bei einzelnen Stücken verblieben einige wenige Holzfasern in den Bruchflächen. Ein Trennen des Leimes vom Holz wurde auch hier nie beobachtet. — Der mit Wasser aufgeweichte Leim wurde im Wasserbade erhitzt bis die Lösung erfolgt

war; die besseren Leime gebrauchen zur Erzielung einer zum Leimen günstigen Consistenz mehr Wasser als die schlechten. Die geleimten Probestücke werden 5 Tage getrocknet, dann zerrissen. Die Bindekraft verschiedener Proben betrug beim Abscheeren 38 bis 75 Kilogrm., beim Zerreissen 14 bis 37 Kilogrm. auf 1 Quadratcentimeter.

Abfallverwerthung, Desinfection.

Zur Verwerthung von Sodarückständen (vgl. S. 266) werden dieselben nach W. Weldon in Burstow (Engl. P. 1883. Nr. 99 u. 100) mit Wasser unter Druck behandelt: $2CaS + 2H_2O = H_2CaO_2 + H_2CaS_2$. Die Lösung wird mit Luft oxydirt und mit Säuren gefällt, oder mit der Mutterlauge von der Herstellung des chlorsauren Magnesiums (S. 352) zersetzt.

Nach H. Grouven in Leipzig (D. R. P. Nr. 29 848) werden die Rückstände vom Leblanc'schen Sodaverfahren in eine Knetmaschine unter Zusatz von ungefähr 10 Proc. gewöhnlichem Sägemehle gebracht. Je nachdem die Haufen frisch oder alt waren, hat man 10 bis 25 Proc. heisses Wasser dazu zu giessen. Der erhaltene gleichartige, steife, fette Teig lässt sich wenn der Wasserzusatz richtig getroffen war, mittels einer gewöhnlichen Presse leicht als Röhren formen. Als zweckmässig hat sich eine Länge derselben von 250 Millim. bei 45 Millim. äusserem und 20 Millim. innerem Durchmesser herausgestellt, so dass die Wandstärke nicht mehr als 12 bis 13 Millim. beträgt. Die Röhren werden dann auf den Gerüsten eines luftigen Schuppens der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes preisgegeben. Die Oxydation der von allen Seiten zugänglichen Masse hat ein rasches Erhärten der anfänglich ziemlich weichen Röhren zur Folge; schon nach 2 Tagen findet man sie so spröde, dass die Röhren sich leicht in mehrere Stücke zerbrechen lassen, ohne pulverigen Abfall zu geben. 100 Kilogrm. Rückstände enthalten 8 Kilogrm. Kohlenstoff in Form von Kokesstaub, dazu in 10 Kilogrm. Sägemehl 4 Kilogrm. Kohlenstoff, zusammen 12 Kilogrm. Kohlenstoff; um dieselben mittels Wasserdampf in einem Retortenofen zu vergasen, sind 18 Kilogrm. Wasser erforderlich. Hierbei findet eine so reichliche Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff inmitten eines jeden Stückes der Füllmasse statt, dass sie hinreichend genügen, eine völlige Reduction aller in den Rückständen etwa enthaltenen Oxyde des Schwefels (Thiosäure, Unterschwefligsäure, Tetrathionsäure, Schwefligsäure, Dithionsäure und Schwefelsäure) herbeizuführen. Fast aller Schwefel geräth dadurch zunächst in die Form des einfachen Schwefelcalciums. Letzteres zersetzt sich bei einer ziemlich hohen Temperatur mit glühendem Wasserdampf in Schwefelwasserstoffgas und Calciumoxyd. Das nebenbei stets vorhandene Schwefeleisen zersetzt sich noch leichter mit Wasserdampf in Schwefelwasserstoffgas und Eisenoxydoxydul und zweifach Schwefelcalcium spaltet sich in Schwefeldampf und einfaches Schwefelcalcium. Der Sägemehlzusatz wirkt nütz-

lich durch Vermehrung des Kohlenstoffgehaltes; sein Hauptzweck liegt aber in der damit erlangten ausserordentlich grossen Porosität der Masse. Diese Porosität ist zum Gelingen des Wasserdampfprocesses durchaus nöthig; denn reine Abfälle, selbst in Körnern von bloss Haselnussgrösse, gestatten nur eine ganz oberflächliche Entschwefelung. In die Mitte solcher Körner dringt nicht der zur Zersetzung des Schwefelcalciums nöthige Dampf. Die beschriebenen chemischen Zersetzungen beginnen zwar schon bei dunkler Rothglut, gehen dabei aber nur langsam vor sich. Bei richtiger Hitze zeigt sich schon nach 3 Stunden die Entschwefelung beendet. Die aus den Retorten herausfallende Mischung ist eine körnige, zarte Masse von gelblicher Farbe; mit verdünnter Salzsäure gekocht, entwickelt dieselbe weder Kohlensäure, noch Schwefelwasserstoff, noch Schwefligsäure; mit Kali und Salpeter geschmolzen, liefert sie bloss 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure, die aber zumeist schon als schwefelsaures Calcium darin war. Die Masse enthält 87 bis 90 Proc. Aetzkalk und soll daher zur Mörtelbereitung oder zu Düngungszwecken verwendet werden.

E. Divers[1]) bespricht die für die Schwefelregeneration wichtigen chemischen Reactionen von Sodarückständen. Dieselben lassen sich wesentlich auf Hydration und Oxydation zurückführen. Es ist als Thatsache zu betrachten, dass, wenn feuchter Sodarückstand der Luft ausgesetzt wird, zuerst wesentlich nur Hydration des Calciumsulfides stattfindet. Die wichtigsten dieser hydrirten Verbindungen sind erst in letzter Zeit vom Verfasser näher untersucht und rein dargestellt worden. Das Calciumhydrosulfid ist ein farbloses krystallinisches Salz, welches sich an der Luft schnell zu Calciumhydroxyd und Calciumhydroxyhydrosulfid zersetzt. Calciumhydroxyhydrosulfid, CaSH.OH.3aq, fällt aus einer Lösung von Calciumsulfhydrat, welche mit Kalk- und Zuckerlösung versetzt ist. Die Verbindung entsteht ebenfalls, wenn festes Kalkhydrat in eine Lösung von Calciumsulfhydrat gebracht wird und wenn man Kalkhydrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. In Lösung zersetzt sich die Verbindung bald unter Abscheidung von Kalkhydrat. In einer concentrirten Lösung von Calciumsulfhydrat ist die Verbindung unlöslich und wird dann nicht durch Wasser zersetzt. Das Calciumsulfid im Sodarückstande geht zuerst in Calciumhydroxyhydrosulfid über und dieses ist die Quelle von Calciumsulfhydrat. Da erstere Verbindung in Calciumsulfhydratlösung unlöslich ist, so können bei der Auslaugung von Sodarückständen nur verdünnte Lösungen erhalten werden. Concentrirte Sulfhydratlaugen entwickeln mit Leichtigkeit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Calciumhydroxyhydrosulfid. Letztere beiden Thatsachen haben bis jetzt alle Versuche, den grössten Theil des Schwefels im Sodarückstande auf billige Weise durch Auslaugen in Lösung zu bringen, vereitelt. — Wenn

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 550; Dingl. polyt. Journ. 255 S. 169 und 388.

Calciumsulfhydratlösung gekocht wird, zersetzt sich dieselbe theilweise zu Kalkhydrat unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Auf diese Reaction haben Opl und H. v. Miller ein Verfahren gegründet, welches kaum grossen Erfolg verspricht (vgl. S. 307). Divers glaubt, das beste Verfahren, den Schwefel aus dem Sodarückstande als Schwefelwasserstoff zu gewinnen, sei, den Rückstand in ungefähr 4 Gefässen nach und nach mit Dampf zu behandeln. Durch allmähliche Oxydation und Auslaugung von Sodarückstand erhält man eine Mischung von Calciumpolysulfid und Thiosulfat. Früher glaubte man, es entstehe Bisulfid; in Wirklichkeit aber bildet sich Tetra- und Pentasulfid. — Allen Veränderungen von Sodarückstand geht Hydration von Calciumsulfid voran. Diese Hydration ist aber ein hydrolytischer Process, so dass folgende Gleichungen die verschiedenen Zeiten der Einwirkung von Wasser auf Rückstand darstellen:

$$CaS + H_2O = Ca.SH.OH. \quad Ca.SH.OH + H_2O = CaO_2H_2 + H_2S.$$
$$Ca.SH.OH + H_2S = CaS_2H_2 + H_2O.$$

Nasser, in bedeckten Haufen liegender Rückstand wird daher, neben unverändertem Calciumsulfid, Calciumhydroxyhydrosulfid, Calciumhydrat und freien Schwefelwasserstoff enthalten. — Diese Ansicht, obschon sie mit den landläufigen Begriffen von Säuren und Basen im Widerspruche steht, hat grosse Wahrscheinlichkeit, namentlich auch, weil inactive Gase, durch Sodarückstand geleitet, bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff wegführen. Der Sauerstoff wirkt bei der Oxydation von Rückstand auf den freien, sich immer weiter bildenden Schwefelwasserstoff. Wie schon lange bekannt, oxydirt sich Schwefelwasserstoff, wenn auch langsam, doch mit Leichtigkeit. Versuche von Divers zeigen, dass die unmittelbare Oxydation von Calciumsulfhydrat durch Luft ungemein langsam vor sich geht. Verfasser zieht daher den Schluss, dass nur der freie Schwefelwasserstoff, nicht aber die Calciumverbindungen im Sodarückstande durch Luft oxydirt werden. — Die Erklärung der Thiosulfat- wie auch Pentasulfid-Bildung bei der Oxydation von Sodarückstand ist nach den alten Ansichten keineswegs auf zufriedenstellende Weise möglich. Wenn man jedoch annimmt, dass der Wasserstoff im Schwefelwasserstoffe sich oxydirt und Schwefel sich bildet, welcher auf freies Kalkhydrat einwirkt, so gestaltet sich die Sache sehr einfach. Wie allgemein bekannt, gibt Schwefel mit Kalk gekocht Calciumpentasulfid und Thiosulfat: $3CaO_2H_2 + 12S = CaS_2O_3 + 2Ca_2S_5 + 3H_2O$. Es ist jedenfalls anzunehmen, dass, wenn diese Reaction mit fertig gebildetem Schwefel in der Siedehitze vor sich geht, sie auch in der Kälte bei der Oxydation von Sodarückstand mit in Entstehung befindlichem Schwefel eintritt. — Die Chemie der Oxydation von Sodarückstand ist dadurch bedeutend einfacher geworden. Die Endprodukte der Hydrolyse von Calciumsulfid sind Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff; letzterer wird durch Luft zu freiem Schwefel oxydirt, welcher mit Kalkhydrat, Pentasulfid und Thiosulfat bildet.

Nach W. Weldon[1]) wird der Leblanc'sche Sodaprocess nur noch durch die Darstellung von Chlorkalk am Leben erhalten, welcher bisher auf einem anderen Wege nicht so billig herzustellen ist. Um nun das bei der Ammoniaksodafabrikation als Chlorcalcium bis jetzt verloren gehende Chlor zu gewinnen, sollen nach Mond (S. 347) die Chlorammoniumlaugen eingedampft werden, das überdestillirende Ammoniumcarbonat wird verdichtet und das sich ausscheidende Kochsalz ausgefischt. Das trockene Ammoniumchlorid wird zur Austreibung der Salzsäure mit so viel Schwefelsäure erwärmt, als nothwendig ist, um NH_4HSO_4 zu bilden. Aus diesem sauren Ammoniumsulfat wird dann durch Einwirkung von Ammoniak gewöhnliches schwefelsaures Ammoniak für den Verkauf dargestellt, oder es wird anstatt freier Schwefelsäure zum Aufschliessen von Phosphat verwendet. Da die Ammoniaksodafabrik Brunner, Mond u. Co. jährlich etwa 50000 Tonnen Soda liefert, so müsste sie bei Anwendung dieses Processes mindestens jährlich 128000 Tonnen Ammoniumsulfat auf den Markt bringen, was einem Verbrauche von mehr als $^1/_3$ Ammoniak mehr entspricht, als jährlich in Grossbritannien erzeugt wird. Sollte die gewaltige Menge Ammoniumbisulfat zum Aufschliessen von Calciumphosphat verwendet werden, so würden jährlich mindestens 350000 Tonnen Dünger dargestellt. Diese Betrachtungen zeigen die Unmöglichkeit der Anwendung dieses Verfahrens in irgend bedeutenderem Maassstabe.

Das Calciumsulfid im Sodarückstande wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Wasser als Calciumsulfhydrat in Lösung gebracht. Diese Lösung wird gekocht, wobei reiner Schwefelwasserstoff entweicht und Calciumhydrat krystallinisch ausfällt: $CaH_2S_2 + 2H_2O = CaO_2H_2 + 2H_2S$ (vgl. S. 307). Der Schwefelwasserstoff wird nach Zumischung der richtigen Menge Luft zu Schwefel verbrannt. Ueber diese letzte Behandlung wurden in der Fabrik von Chance Versuche angestellt. Der Apparat war von Claus in London construirt und bestand aus einem mit porösem Materiale gefüllten Schachtofen, in welchem die Verbrennung der Mischung von Luft und Schwefelwasserstoff vorgenommen wurde. Die Gewinnung des Calciumsulfhydrates durch Behandeln des Sodarückstandes mit Schwefelwasserstoff ist in Rassuen in Südfrankreich in Verbindung mit Lombard's Methode zur Fällung von Dicalciumphosphat aus einer Lösung von Calciumphosphat in Salzsäure mit Calciumsulfhydrat in Anwendung. Weldon glaubt, dass, wenn das krystallinische Kalkhydrat an Stelle gewöhnlichen Kalkes verwendet werden könne und die Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefel vollkommen gelinge, die Aufgabe, den Sodarückstand nutzbar zu machen, völlig gelöst sei. — Nach N.[2]) ist es jedoch kaum anzunehmen, dass diese Erwartungen in Erfüllung geben werden. H. v. Miller (Engl. P. 1884. Nr. 7847) hat einen zweiten Vorschlag

1) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. 387.
2) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 172.

gemacht, nach welchem die Zersetzung der Calciumhydratlösung, anstatt durch Kochen, mit Kohlensäure vorgenommen werden solle. Wie es scheint, wäre dieses Patent, wenn das erste wirklich zufriedenstellende Erfolge gäbe, kaum nothwendig, da an Stelle des werthvolleren Calciumhydrates nur Carbonat erhalten wird und das Schwefelwasserstoffgas jedenfalls mit Kohlensäure verunreinigt sein wird. Ausführliche Versuche Naef's haben gezeigt, dass selbst nach sehr langem Kochen von Calciumsulfhydrat mit Wasser immer ein bedeutender Theil unzersetzt bleibt (vgl. S. 266).

W. Frohnknecht und J. Wasem in Frankfurt a. M. (*D. R. P. Nr. 27 670) verwerthen altes Schuhwerk, Lederabfälle, Abfälle aus Leim- und Seifensiedereien, Thierleichen u. dergl. angeblich in der Weise als Dünger, dass sie diese Massen in einer drehbaren Retorte unter einem mittels Kugelventil regelbaren Drucke verkohlen. Ein durch die Hohlachse geführtes Rohr setzt sich in eine Kühlschlange fort, aus welcher die verflüssigten Destillationsprodukte in einen Behälter gelangen.

Die Verarbeitung der Fäcalien zu Poudrette wird von C. Engler[1]), J. Farmer u. A.[2]) besprochen.

Nach A. Ladureau[3]) findet sich das Ferment, welches den Harnstoff in Ammoniumcarbonat verwandelt, reichlich im Boden, ferner in der atmosphärischen Luft, sowie in dem auf und unter dem Boden befindlichen Wasser. Es bethätigt seine Wirkung in der Barometerleere, bei Atmosphärendruck und auch beim Drucke von 3 Atm. Die Harnstoffzersetzung durch dieses Ferment geht auch im Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff in der Kohlensäure und im Stickstoffoxydul vor sich. Anästhesirende Verbindungen mit Ausnahme des Chloroforms üben keine Einwirkung auf das Ferment aus. Um die Gährung zu hemmen, bedarf es ziemlich beträchtlicher Mengen von antiseptischen Mitteln. Dieses Ferment liefert den Pflanzen durch Ueberführung des Harnstoffes in ammoniakalische Salze täglich Millionen Kilogramm von assimilirbaren Ammoniumverbindungen und sucht Ladureau nach einem Mittel, welches die Thätigkeit des Fermentes aufzuheben vermag, um den beträchtlichen Stickstoffverlust zu verhindern, welchen der Dünger durch theilweise Verflüchtigung seines aus Harnstoff gebildeten Ammoniumcarbonates erleidet.

Nach Versuchen von P. Dehérain[4]) ist die Oxydation des Strohes im Stalldünger an der Luft durch die Gegenwart eines Fermentes bedingt.

Bei der Fäulniss Stickstoff haltiger organischer Stoffe findet bekanntlich ein Verlust an Stickstoff statt und zwar durch

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1883 S. 205 u. 879.
2) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *209 und *513.
3) Compt. rend. 99 S. 877.
4) Compt. rend. 99 S. 45.

Entbindung von freiem, gasförmigem Stickstoff. A. Morgen[1]) berichtet, dass ein Zusatz von Gyps zwar in den meisten Fällen, aber nicht überall vermindernd auf diesen Stickstoffverlust bei der Fäulniss von Blut, Knochenmehl oder Hornmehl wirkt. Ein Zusatz von Boden vermochte in keinem Falle den Stickstoffverlust zu beseitigen; im Gegentheile wurde der Verlust durch den Zusatz von Boden bis um das 4fache vergrössert. Nur bei dem Knochenmehle zeigte sich bei Zusatz von Ackererde eine Verminderung, jedoch nicht vollständige Aufhebung des Verlustes. Die Menge des bei der Fäulniss gebildeten Ammoniaks steht in gewisser Beziehung zu dem Stickstoffverluste. Je grösser der Verlust, um so grösser war auch die Menge des gebildeten Ammoniaks. Ein Zusatz von Kainit vermochte beim Hornmehle den Stickstoffverlust zu vermindern, und zwar waren 10 Proc. Kainit zur vollständigen Beseitigung des Verlustes ausreichend. Ueberall, wo grössere Verluste an Stickstoff stattgefunden hatten, zeigte die gefaulte Masse eine alkalische oder neutrale Reaction, während in den Fällen, wo der Verlust nur gering war oder gar nicht beobachtet wurde, die Reaction eine schwach saure war. — Dietzel fand, dass bei der Fäulniss Salpetrigsäure und zwar in freiem Zustande auftritt, und führt den Stickstoffverlust auf die bekannte Umsetzung der Salpetrigsäure mit Ammoniak und Amiden unter Entbindung von freiem gasförmigem Stickstoff zurück. Es ist klar, vorausgesetzt, dass diese Beobachtung sich bestätigt, dass die Salpetrigsäure nur durch Oxydation entstehen kann und dass demnach, wie dies auch schon andere Forscher vermuthet haben, Oxydationsprocesse als die erste Ursache des Stickstoffverlustes anzusehen sind. Nehmen wir dies als erwiesen an, so ist es aber verständlich, dass der Stickstoffverlust um so grösser wird sein müssen, je grösser die Porosität der faulenden Masse ist, sowie dass derselbe von dem Feuchtigkeitsgrade der Masse abhängt (vgl. J. 1882. 1058; 1883. 1194).

Nach einem Vorschlage von F. A. Wolf in Heilbronn werden die trocken gesammelten Maikäfer in ein Fass gefüllt, mit 30 Grm. Schwefelkohlenstoff übergossen und dieses sofort mit einem Deckel möglichst luftdicht bedeckt. Nach 10 bis 20 Minuten sind die Thiere getödtet. In der Fabrik werden die Maikäfer in möglichst frischem Zustande in die Darre gebracht und 5 Stunden lang einer Hitze von 60° ausgesetzt; dieselben haben in der Zeit etwa 65 Proc. ihres Gewichtes durch das abgedampfte Wasser verloren und können in diesem Zustande jahrelang aufbewahrt werden, ohne dass die organischen Substanzen sich zersetzen und ein Ammoniakverlust entsteht. Das Maikäfermehl als Düngmittel wird mit einem Gehalte von 11 bis 12 Proc. Stickstoff, 1 bis 2 Proc. Phosphorsäure und 1 bis 2 Proc. Kali, als Futtermittel mit etwa 38 Proc. verdaulichem Eiweiss und 10 Proc. verdaulichem Fett in den Handel gebracht. Von der Gewinnung des Maikäferfettes musste vorerst Abstand genommen werden, weil ein Nutzen nicht vorauszusehen war.

---

1) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 30 S. 200.

V. Meyer und E. Schulze[1]) werfen die Frage auf, ob vielleicht das Hydroxylamin, dessen Zusammensetzung ja in der Mitte zwischen der der beiden Nährsubstanzen Ammoniak und Salpetersäure steht, bei der Assimilation des Stickstoffes durch die Pflanzen eine Rolle spiele. Man könnte sich denken, dass im pflanzlichen Stoffwechsel die Salpetersäure durch Reduction, das Ammoniak durch Oxydation in Hydroxylamin übergeht und dass dieses sich mit Aldehyd oder Keton artigen Körpern vereinigt. Entsprechende Versuche ergaben zwar, dass Hydroxylaminsalze Gifte für Pflanzen und Thiere sind; es ist jedoch möglich, dass das Hydroxylamin in gewissen Theilen der Pflanze bei der Bildung Stickstoff haltiger organischer Stoffe auf Kosten des Stickstoffes von Nitraten und Ammoniaksalzen nur als Uebergangsprodukt auftritt, etwa wie Peptone im Thierkörper. — Dagegen ist M. Ballo der Ansicht, dass der Pflanze die Stickstoffnahrung in der Form von Salpetersäure geboten werden muss. Die den Pflanzen gelieferte freie Kohlensäure, H_2CO_3 und die des Calciumbicarbonates wird leicht zu Ameisensäure reducirt, welche von Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt wird.

Nach 4jährigen Versuchen von P. Deherain[2]) ergab 1 Hektar Fläche, je nach Art der Düngung folgende Erträge:

	Futtermais Kilogrm.	Kartoffeln Hektoliter
Natronsalpeter	65 355	276
Natronsalpeter und Superphosphat .	65 316	311
Ammoniumsulfat	60 035	290,5
Ammonsulfat und Superphosphat .	60 216	278
Ohne Düngung	58 300	278
Superphosphat allein	58 100	276

Nach Versuchen von C. Kreuzhage und E. Wolff[3]) über die Bedeutung der Kieselsäure für die Entwickelung der Haferpflanze wird unter sonst geeigneten Verhältnissen bei den Halmfrüchten durch die Aufnahme von Kieselsäure oft eine bessere Ausnutzung der übrigen oder eigentlichen Nährstoffe bewirkt. — Als völlig verfehlt ist aber der Versuch zu bezeichnen: sogen. Kieselsäurepoudrette in den Handel zu bringen (vgl. J. 1881. 972).

Die Reinigung gewerblicher Abwasser, namentlich der Zuckerfabriken, wird eingehend in einer Denkschrift[4]) besprochen.

C. Hutchinson[5]) empfiehlt die Reinigung von Abwasser durch Filterpressen.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 6 und 1554.
2) Compt. rend. 98 S. 1286.
3) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 30 S. 161.
4) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfl. 1884 S. 381.
5) Chemic. News 50 S. *41.

Peschke[1]) widerlegt die Angaben von Knauff, dass Abwasser mit Erfolg durch Torffilter zu reinigen sind. Als Beispiel der Zahlenverschiedenheit diene, dass nach Knauff die Leistungsfähigkeit jener Versuchs-Anlage 400 Kubikm., nach Peschke in Wirklichkeit nur 100 Kubikm.; die Dauer des Torfes nach Knauff 7 Monate, in Wirklichkeit aber 5 Tage betrug.

F. Hulwa[2]) zeigt, durch Untersuchung des Oderwassers, wie unterhalb der Stadt allmählich, aber doch immerhin rasch die Selbstreinigung des Wassers von statten geht. 32 Kilometer von der Königsbrücke in Breslau ist dieselbe bereits soweit vorgeschritten, dass ein Einfluss der Kanalwasser sowohl chemisch wie mikroskopisch nicht mehr wahrgenommen werden kann, und die Beschaffenheit des Wassers sich wieder gleichartig demjenigen der Oder oberhalb Breslau am Wasserhebewerk gestaltet. Er meint mit Recht, dass ein absolutes Verbot des Einlassens von Kanalwasser mit Klosetinhalt in die Flüsse ungerechtfertigt sei, dass unter Umständen ein direktes Ableiten der Sielwässer in die Flüsse erfolgen kann, vorausgesetzt, dass der Einfluss unterhalb der Stadt erfolgt, und dass in Bezug auf Wassermenge, Stromgeschwindigkeit, Menge der Fäkalien ähnliche Verhältnisse wie bei den vorliegenden Untersuchungen vorhanden sind[3]).

Versuche von F. Emich[4]) über die Selbstreinigung natürlicher Wasser ergeben, dass eine Selbstreinigung, eine Veränderung der in einem Wasser enthaltenen organischen und anorganischen Verunreinigungen nur dort eintritt, wo dasselbe nicht durch Kochen sterilisirt und beim Aufbewahren gegen das Eindringen von Keimen geschützt war; wenn dagegen ein sterilisirtes Wasser nachträglich der Luft frei ausgesetzt, oder durch gewöhnliches Wasser inficirt wird, so erleidet es ganz dieselben Veränderungen, wie die an der Luft stehen gelassenen Wässer: die Oxydirbarkeit und der Ammoniakgehalt nehmen ab und salpetrige, beziehungsweise Salpetersäure werden gebildet. Also dort, wo die Entwickelung von Organismen unmöglich gemacht wird, dort ist auch eine Selbstreinigung unmöglich; umgekehrt ist daraus zu schliessen, dass diese von jener abhängig ist. — Eine direkte Oxydation durch den Luftsauerstoff findet bestimmt nicht statt; Ozon und Wasserstoffhyperoxyd mögen bei dem sich im Haushalte der Natur abspielenden Reinigungsprocess vielleicht mitwirken, jedenfalls spielen sie aber nur eine untergeordnete Rolle. Auf die Natur jener Organismen einzugehen,

---

1) Die Petri'sche Methode zur Reinigung städtischer Kanalwässer; Geschichte und Kritik der Methode mit besonderer Berücksichtigung der Berlin-Plötzensee'er Versuchs-Anlage; ein Beitrag zur Frage der Verwendbarkeit von Torfgrus als Filtermaterial; von Otto Peschke. (Berlin 1884. A. Seydel.)

2) Beiträge zur Schwemmkanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau von Franz Hulwa in Breslau. (Bonn 1884.)

3) Vgl. Ferd. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe (Braunschweig 1882) S. 111.

4) Monatsh. f. Chemie 1885 S. 77.

lag dieser Arbeit ferne, und sicher ist es auch nicht die eine oder die andere Species, welche die Selbstreinigung bewirkt, sondern es dürfte je nach dem Grade der Verunreinigung, vielleicht nach Temperatur und Luftzutritt, nach schneller oder geringerer Strömung und vielen anderen Umständen die Art dieser Lebewesen wechseln, wie man einen solchen Wechsel auch schon vielfach in einem und demselben Wasserlaufe in den verschiedenen Zuständen seiner Verunreinigung beobachtet hat. Immer handelt es sich hierbei doch nur um die Ueberführung von hoch zusammengesetzten Verbindungen in immer einfachere, mit einem Worte um die Mineralisirung oder eine Art von Fäulniss der organischen Substanz. Dadurch ist aber auch die spontane Reinigung des Wassers in den offenen Flussläufen mit der Reinigung im Boden in Zusammenhang gebracht, für welch' letztere Schlösing und Müntz bekanntlich gezeigt haben, dass die Bildung der Salpetersäure nur unter Mitwirkung von Organismen zustande kommt.

Von neuen Desinfectionsmitteln ist das Aseptol (Orthophenolsulfosäure $C_6H_4.OH.SO_3H$), welches von E. Transer[1]) empfohlen wird, namentlich aber das Antipyrin (S. 579) beachtenswerth.

O. Schweissinger[2]) bespricht die Verwendung des Antipyrins. Um dasselbe von andern ähnlichen Stoffen zu unterscheiden, genügen folgende Reactionen. Man kann dieselben im Reagensglas oder auf einem weissen Porzellanteller vornehmen; im ersteren Falle lässt man zu 1 bis 2 Kubikcentim. der verdünnten Lösung (1 : 1000) des betreffenden Stoffes einen Tropfen Eisenchlorid fallen, im letzteren Falle bringt man zu einigen Körnchen der Substanz oder zu einem Tropfen der Lösung vermittels eines Glasstabes oder eines Capillarröhrchens einen Tropfen des Reagens:

	Nach Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid	Nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure
Carbolsäure	blau	schwarzgelb
Salicylsäure	violettblau	farblos
Resorcin	blau	gelbbraun
Kairin	zuerst hellbraun dann schmutzig dunkelbraun	purpurroth
Antipyrin	rothbraun	farblos
Chinin	farblos	farblos

Bruère[3]) empfiehlt als neues ökonomisches Desinfectionsmittel das Doppelchlorür von Zink und Mangan. Beide Verbindungen werden, getrennt, längst angewendet.

1) Monit. scientif. 1884 S. 1175.
2) Archiv der Pharm. 222 S. 686.
3) Bullet. de Rouen 1884 S. 725.

Holzconservirung.

Nach dem Vorschlage von E. Rossdeutscher[1]) in Potsdam (D. R. P. Nr. 27 855) wird das von der Rinde befreite grüne Holz in Knochenkohle, Beinschwarz oder Torfstreu derart eingebettet, dass die Luft nicht zutreten kann. In Folge der starken Aufsaugefähigkeit der genannten Stoffe soll die im Holze enthaltene Feuchtigkeit aufgenommen und dann an die Luft weiter gegeben werden. Nach Verlauf von 10 bis 14 Tagen soll grünes Holz völlig trocken und rissfrei bearbeitungsfähig sein. Wo dagegen die Umhüllungsschicht das Holz nicht völlig bedeckt hat und die Luft frei hinzukommen konnte, soll dasselbe rissig werden.

Das zwischen Eisenhaut des Schiffes und aufgesetzte Holzverzierung eindringende Seewasser zerstört letztere deshalb um so leichter, weil die Haut an dieser Stelle der bedeckenden Verzierung wegen nicht angestrichen werden kann, also rostet. Um nun auch diese Stellen mit Leinölfirniss überziehen zu können, schlägt J. H. Kliedwordt in Hamburg (D. R. P. Nr. 24 101) vor, die Rückseite der Holzverzierung mit möglich vielen Vertiefungen zu versehen, welche nach oben sämmtlich in einen Hauptkanal auslaufen, nach unten zu aber geschlossen sind. Wird nun in diesen Hauptkanal Firniss gegossen, so tränkt dieser das Holz und bildet auch einen rostschützenden Ueberzug auf das Eisen.

Bei der a. pr. Kaiser-Ferdinands-Nordbahn werden die Eichenschwellen und harten Langhölzer entweder mit kreosothaltigem Theeröl oder mit Zinkchlorid, die Kiefernschwellen durchwegs mit Zinkchlorid und die weichen Brückenhölzer entweder mit letzterem allein oder mit einem Gemische von Zinkchlorid und Carbolsäure imprägnirt. Nicht imprägnirte Hölzer kommen für den Oberbau überhaupt nicht zur Verwendung. Bei der Imprägnirung mit kreosothaltigem Theeröl werden die Hölzer vor der Imprägnirung im Trockenofen einer allmählich sich steigernden Erwärmung bis zu 130° ausgesetzt, und wird mit derselben so lange fortgefahren, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und die Hölzer gleichmässig bis in's Innerste erwärmt sind. Die Hölzer werden hierauf sofort im warmen Zustande in die eisernen Imprägnirungs-Cylinder gefahren, welche sodann lufdicht geschlossen werden. Hierauf wird die Luft so lange verdünnt, bis sie höchstens 22 Proc. von der Dichte der äusseren Luft beträgt. Diese Luftverdünnung muss längstens nach Verlauf von 30 Minuten hervorgebracht sein und noch durch weitere $1^1/_2$ Stunden unterhalten werden. — Nach Ablauf dieser Zeit wird unter anhaltender Mitwirkung der Luftpumpe der Cylinder mit kreosothaltigem Theeröl gefüllt, welches vorher auf 50° erwärmt wurde. Hierauf wird mittels der Druckpumpe ein Ueberdruck von mindestens 7 Atmosphären erzeugt, welcher während weiterer 3 Stunden zu unter-

1) Mittheil. d. technolog. Gewerbemus. 1884 S. 81 und 145.

halten ist. — Der Unternehmer darf nur solche aus Theer der Steinkohle, Braunkohle, des Holzes oder Torfes gewonnene, kreosothaltige Oele anwenden, deren Siedepunkt über 165° liegt und welche mindestens 10 Proc. durch Behandlung mit concentrirter Alkali-Lösung nachweisbares Kreosot, bezieh. Carbolsäure, enthalten. Der Wassergehalt darf dabei 6 Proc. nicht übersteigen. Das Imprägnirungsöl muss ferner dünnflüssig, derart frei von beigemengten, ungelösten Stoffen sein, dass es auf lufttrockenes Holz gebracht, eindringt, ohne andere als ölige Rückstände auf der Oberfläche zu hinterlassen. Es muss jedoch auch so dickflüssig sein, dass es nach der Imprägnirung vollständig in den Poren des Holzes zurückgehalten wird. Die Aufnahme der Hölzer an Imprägnirungsstoff hat zu betragen:

für 1 Stück Eichenschwelle	mindestens	7,5	Kilogrm.
„ 1 „ Kiefernschwelle	„	18,0	„
„ 1 Kubikm. Eichenholz	„	76,5	„
„ 1 „ Kiefernholz	„	183,6	„

Zum Aufpoliren alter Möbel verwendet H. Pfeffer in Berlin (D. R. P. Nr. 25 145) ein Gemenge von 92 Th. Schwefelkohlenstoff, 2 Th. Lavendelöl und 1 Th. Alkannin.

Göppert[1]) bestätigt, dass der Hausschwamm am besten durch entsprechende Lüftung vertrieben wird.

---

1) Wochenbl. f. Architekten u. Ingen. 1884 S. 105.

VIII. Gruppe.

Brennstoffe und Elektricität.

Torf, Kohle und Koks.

Ueber die Verwendung des Torfes nach dem Pressen mit Schlickeisen'schen Ziegelmaschinen für Lokomotivfeuerungen liegt ein Bericht vor [1]).

Zur vollständigen Ausnutzung der bei der Verkohlung von Torf sich bildenden Destillationsprodukte verwendet H. Angerstein in Schalke (*D. R. P. Nr. 28 512, erlosch.) senkrechte Retorten, welche durch die Verkohlungsgase aus Nebenretorten geheizt werden [2]).

M. Przyborski [3]) beschreibt das eocene Braunkohlenlager bei Albona in Istrien. Die Kohle von Albona ist eine fette, schöne Pechkohle der ausgezeichnetsten Art, sie ist kiesfrei und sehr rein, bricht in grossen Stücken, hat muscheligen Bruch und entwickelt beim Reiben Petroleumgeruch. Der Aschengehalt beträgt durchschnittlich 5 bis 6 Proc.

Lodin [4]) bespricht ausführlich die zum Eocen gehörenden Schichten von Istrien und Dalmatien und die Geologie der eingelagerten Braunkohlen. Die Kohlen im Carpanothale aus den unteren Schichten (I), welche theils bereits von atmosphärischen Einflüssen gelitten hatten (II), ferner die aus den oberen Schichten (III u. IV), sowie eine Durchschnittsprobe (V) hatten nach E. Hanke folgende Zusammensetzung:

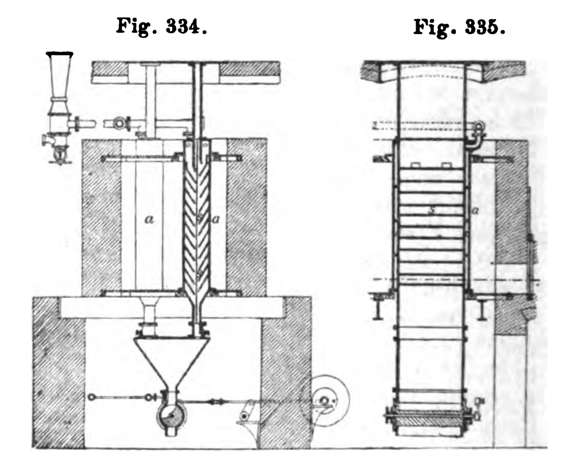
Wasser	1,46	1,70	1,57	1,53	1,56
Kohlenstoff . .	63,69	59,58	64,26	65,86	63,35
Wasserstoff . .	5,03	4,60	4,85	4,84	4,83
Sauerstoff . . .	13,12	12,36	13,08	11,45	12,49
Stickstoff . . .	1,79	1,18	1,04	1,22	1,31
Schwefel . . .	7,53	7,33	8,53	8,93	8,08
Asche	8,84	14,96	8,29	7,68	9,94
Zusammen	101,46	101,71	101,57	101,01	101,56
Koksausbeute . .	55,07	58,10	52,88	58,07	56,03

1) Revue univers. 1883 S. *519.
2) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *433.
3) Berg- und hüttenm. Jahrb. 1884 S. 157.
4) Annal. des Mines 1883 S. 209.

Das mit dem Namen Siegburgit belegte fossile Harz, welches mit 50 bis 70 Proc. Sand zu nierenförmigen Gebilden verbunden in dem Braunkohlensande vorkommt, der bei Siegburg und Troisdorf über Braunkohlenflötzen lagert, gibt nach H. Klinger[1]) bei der trockenen Destillation Styrol, Zimmtsäure, weniger Benzol und Toluol. Das Harz ist demnach als fossiler Storax zu betrachten.

Bei dem Braunkohlen-Trockenapparate zur Herstellung der Kohlensteine von W. Schmidt in Nienburg a. d. Saale (*D. R. P. Nr. 28 388) bestehen die Trockenrohre aus zwei gusseisernen Theilen. Mit den äusseren Wandungen dieser Trockenrohre *a* (Fig. 334 und 335) sind stufenförmige Heizrippen *s* verbunden. Dieselben haben den Zweck,

Fig. 334. Fig. 335.



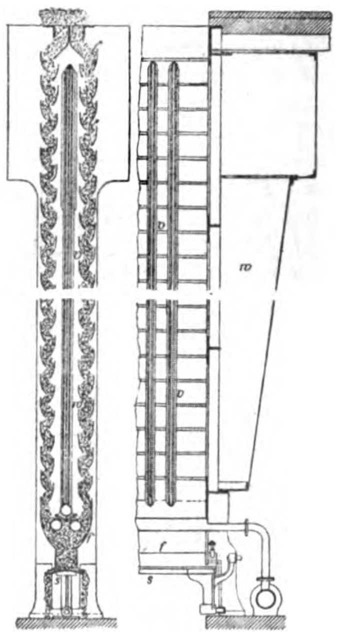
die Wärme von den äusseren Wandungen der Trockenrohre nach innen und zwar in die Kohle zu leiten, welche von oben in die Rohre einfällt und in denselben von einer Rippe zur anderen nach unten sich bewegt (vgl. J. 1883. 1210).

R. Jacobi in Zeitz (*D. R. P. Nr. 26 426 u. 27 546) will die Leistungsfähigkeit der Braunkohlen-Trockenöfen dadurch erhöhen, dass er in ihre Windkammer ein System von Heizrohren einschaltet. Wie aus Fig. 336 und 337 (S. 1231) ersichtlich, wird die Windkammer *w*, welche den Ofen von unten nach oben in seiner ganzen Breite senkrecht durchsetzt, von beiden Seiten von dem zu trocknenden Materiale umgeben. Dasselbe lagert zwischen den wechselständig angeordneten Gleitblechen und gelangt, von ihnen geführt, in schlangenförmigem Strome von oben allmählich nach unten, wo es durch die stetigen langsamen Bewegungen der Entleerungsschaukeln *s* aus dem Ofen entfernt wird. Oben wird nach Bedarf nachgeschüttet, so dass der Ofen stets gefüllt bleibt. Die zum Trocknen erforderliche Wärme wird durch den

1) F[illegible] hen chem. Gesellschaft 1884 S. 2742.

Rückgangsdampf der Betriebsmaschinen geliefert und an atmosphärische Luft übertragen, welche unter entsprechender Pressung mit einer Temperatur von 70 bis 85° in die Windkammer eingetrieben wird. Von hier aus entweicht die heisse Luft durch die Zwischenräume des zu trocknenden Materials; indem sie dasselbe in Richtung der Pfeile durchstreicht, gibt die Luft ihre Wärme an dasselbe ab, verdunstet dabei das Wasser und führt den Dunst mit sich ins Freie. Die von den Heizrohren v ausstrahlende Wärme erhöht die Temperatur in der Windkammer wie die der arbeitenden Luft; ferner überträgt sie sich durch die nach innen gerichteten Gleitbleche direkt auf das zu trocknende Material, wodurch der Process beschleunigt und die Leistung erhöht wird. Ausserdem erlangt das getrocknete Material eine höhere Temperatur, welche noch gesteigert werden kann, indem man in den unteren Sammelraum f einige Rohre einschaltet. Die Speisung der Rohre v kann sowohl mit Rückgangs-, als auch mit direktem Dampfe erfolgen. — Entsprechende Apparate wurden ferner angegeben von H. Gruhl in Halle (*D. R. P. Nr. 28 311) u. A.[1]).

Fig. 336. Fig. 337.



Gatehouse in Bath (Engl. P. 1883 Nr. 1557) will Braunkohle mit Wasserglaslösung tränken und dann der Destillation unterwerfen. Durch Verflüssigen der Dämpfe sollen Farbstoffe erhalten werden, während der Destillationsrückstand als schwarze Farbe oder Desinfectionsmittel verwendet werden soll.

Nach O. Heym in Dortmund (*D. R. P. Nr. 26 901) wird in den jetzt gebräuchlichen Wärmöfen ein Theil des Peches verflüchtigt oder verbrannt, weil die Flamme der Feuerung direkt mit dem Gemenge von Kohle und gemahlenem Pech zusammenkommt. Heym empfiehlt daher, über dem Tische zwei Kugelgewölbe A und B (Fig. 338 u. 339 S. 1232) anzubringen. Der Feuerung i gegenüber befindet sich der Kanal q, in welchem zwei Schieber d und s angebracht sind und der durch die Oeffnungen f, g und h mit den übrigen Ofenräumen in Verbindung steht. Die Gase der Feuerung streichen zwischen den beiden Gewölben A und B entlang, treten durch die Oeffnung f in den Kanal q und von da bei geöffnetem Schieber d und geschlossenem Schieber s über den Tisch w,

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *162; 254 S. 131.

dann durch die im Mauerwerke ausgesparte Oeffnung *v* unter den Tisch und von da durch die Oeffnung *h* und den Kanal *q* nach dem Kamine. Bei dieser Stellung der Schieber und Führung der Verbrennungsgase wird die auf dem Roste *i* erzeugte Wärmemenge am vollständigsten ausgenutzt, wie dies in der Praxis der gewöhnliche Fall sein wird; soll jedoch, was auch vorkommt, der Hitzegrad ermässigt werden, so wird

Fig. 338.

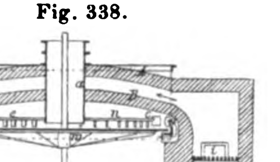


Fig. 339.

die Oeffnung *g* durch den Schieber *d* geschlossen, der Schieber *s* dagegen geöffnet, so dass die Feuergase durch die Oeffnung *f* und den Kanal *q* direkt zum Kamine gehen. Endlich kann man die beiden Schieber *d* und *s* nur theilweise öffnen oder schliessen, so dass ein Theil der Feuergase direkt nach dem Kamine, ein Theil jedoch über den drehbaren Tisch *w* geht. Die Achse des Tisches *w* ist, wie gewöhnlich, oben in dem eingemauerten gusseisernen Cylinder *a* gelagert und wird durch Kegelräder angetrieben. Am Blechmantel *o* des Ofens sind gusseiserne Kästen *c* angeschraubt; in diesen und dem Cylinder *a* sind mit Stiften versehene Eisenstangen *n* befestigt, welche den Zweck haben, das Gemenge von Kohle und Pech fortwährend umzurühren. Die gleiche Aufgabe erfüllen auch die sogen. Jalousien *e*; es sind dies Bleche, welche auf der einen Seite an einer festen, auf der anderen an einer beweglichen Stange befestigt sind, wodurch man ihnen eine mehr oder weniger schräge Stellung geben kann. Das Gemenge von Kohle und Pech wird in den Cylinder *a* aufgegeben und fällt auf den Tisch *w*; ein an dem Cylinder *a* befestigter Abstreicher *x* bringt die Kohlen in den Bereich der Rührstäbe *n* und der Jalousien *e*; letztere schieben die Kohle durch die schräge Stellung der Bleche allmählich vom Mittelpunkte des Tisches nach dessen Umfange, wo dieselben durch einen Abstreicher *z* abgestrichen wird, um mittels einer Transportschnecke nach der Presse zu gelangen.

Mischofen und Presse für Kohlenziegel von G. J. Coffinhal wird eingehend beschrieben [1]).

Die Smith Consolidation Company [2]) in Chicago will nicht

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *244.
2) Scientif. Americ. Suppl. 1883 S. *6283.

allein Kohlenklein, sondern auch Sägespäne, andere Holzspäne, Baumwollabfälle u. dgl. zu Ziegeln zusammenballen, um sie als Brennstoff verwerthen zu können. Die betreffende Maschine ist einem Dampfhammer mit zwei Stempeln ähnlich; unter den Stempeln dreht sich um eine senkrechte Achse ruckweise eine dreitheilige Form und zwar so, dass wenn die eine Form unter dem Fülltrichter angekommen ist, die zweite unter dem zum Verdichten dienenden Stempel sich befindet, während die dritte Form mittels des anderen Stempels geleert wird. Die Maschine soll stündlich 1500 Kilogrm. Sägespäne aus amerikanischem Weymouthskieferholze (White pine) in Blöcke umwandeln können.

Die Gasgesellschaft zu Lyon [1]) verarbeitet ihr Koksklein zu Ziegeln, welche zum Heizen der Retortenöfen verwendet werden. Das Koksklein wird zunächst gewaschen und zwar mit einer gewöhnlichen Kohlenwaschmaschine, wobei etwa 20 Proc. Verlust entsteht; das Pech wird zerkleinert. Alsdann mischt man beide oberflächlich mittels einer Schaufel und erwärmt das Gemisch in der Schnecke, welche es dem Mischer zu überliefern hat, durch eingeführten Dampf. Der Theer wird in dem Mischer mittels eines Löffels hinzugefügt. Das Koksklein verursacht ausserordentlich starke Abnutzungen; es schleift dem Schmirgel ähnlich. Man hat deshalb verschiedene Theile der Maschine, welche so construirt war, wie dies die Verarbeitung des Kohlenkleins verlangt, durch andere ersetzen müssen. So musste die Pressform und die Kopfplatte des Kolbens aus Hartguss, das Gefäss des Mischers aus Gusseisen gefertigt werden. Zum Betriebe der Maschine von Durand und Marais [2]), einschliesslich der Pechmühle, sind 15 bis 20 Pferdekr. erforderlich, ausserdem zum Erwärmen des Gemisches eine erhebliche Dampfmenge. Unter Benutzung eines vorhandenen Schuppens, der jedoch ausgebaut werden musste, kostete die gesammte Anlage 36000 Mark; sie nimmt mit allen Anhängseln rund 1100 Quadratm. Grundfläche ein. Die mittlere Tagesleistung (10 Arbeitsstunden) beträgt 6500 Ziegel zu 4,3 Kilogrm. Gewicht, also 27950 Kilogrm., deren Kosten sich folgendermaassen berechnen:

Löhne	28,40 Mark
Brennstoff u. dgl. für den Betrieb	18,80 „
Gewaschenes Koksklein: 25295 Kilogrm., die Tonne zu 6,50 Mark	164,42 „
(Das rohe Koksklein ist zu 4 Mark berechnet; hierzu kommen 1,20 Mark Arbeitslöhne, während man 800 Kilogrm. gewaschenes Koksklein gewinnt.)	
Pech: 1957 Kilogrm., die Tonne zu 60,60 Mark	118,59 „
Theer: 699 „ „ „ „ 48 Mark	33,55 „
Zusammen	363,76 Mark

oder insgesammt 363,76 Mark, d. i. für jede Tonne fertige Ziegel = 13,01 Mark. Für Abschreibungen werden 60 Pfennige (also 0,6 × 27,95

1) Revue industr. 1883 S. 236.
2) Dingl. polyt. Journ. 248 S. *317; 251 S. 157.

= 18,77 Mark täglich) gerechnet. Die Selbstkosten belaufen sich sonach für 1 Tonne auf 13,61 Mark. Man rechtfertigt diesen hohen Preis mit dem städtischen Zoll auf Pech und meint, die beschriebene Zugutmachung des Kokskleins sei lohnend, wenn man die Ziegel entweder selbst verwenden könne, oder am Orte sich Dampfkesselbesitzer als Abnehmer fänden [1]).

Nach W. Lehn in Birstein (D. R. P. Nr. 25935) erhält Holzkohle, namentlich solche, die zur Heizung von Eisenbahncoupés in Form von Briquettes dient, um sie entzündlicher und brennbarer zu machen, ohne den Aschengehalt zu vermehren, einen Zusatz von Salpetersäure.

F. Trägner in Dreihunken (D. R. P. Nr. 30024) will nach der auf gewöhnliche Weise erfolgenden Pressung der Briquetts in die eingepressten Löcher Papierbüschel stopfen, die vorher mit flüssig gemachtem Harz und Pech getränkt wurden.

Von den Koksöfen gewinnen die mit gleichzeitiger Gewinnung von Theer und Ammoniak mehr und mehr an Bedeutung. — Bei den Regenerativ-Koksöfen der Schlesischen Kohlen- und Kokswerke in Gottesberg (*D. R. P. Nr. 25825) werden die Gase durch die Rohre g (Fig. 340 und 341) zu einer Condensationsvorrichtung angesaugt, in welcher der Theer und das Ammoniakwasser sich verdichten, und dann zu den Koksöfen zurück-

Fig. 340.

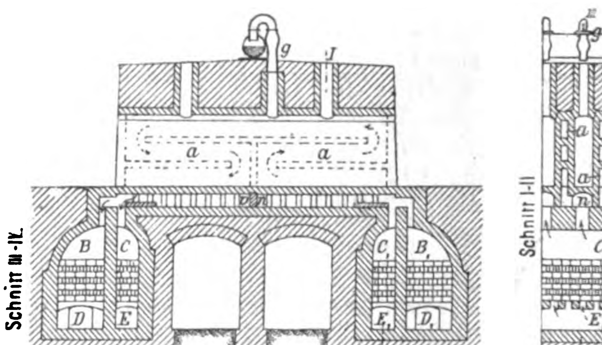
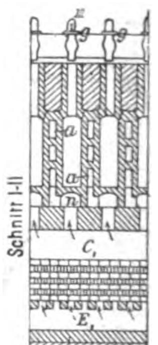


Fig. 341.



geführt, um je nach der Stellung des zwischen Koksofen und Schornstein befindlichen Klappenverschlusses durch E_1 oder durch E einzutreten. Steht die Klappe so, dass der Eintritt des Gases bei E_1 erfolgt, so tritt auch die Luft bei D_1 ein. Das Gas geht durch den beim letzten Wechsel erhitzten Regenerator C_1, die Luft durch den ebenfalls vorher erhitzten Regenerator B_1. Unter der Sohle n treten Gas und Luft zusammen

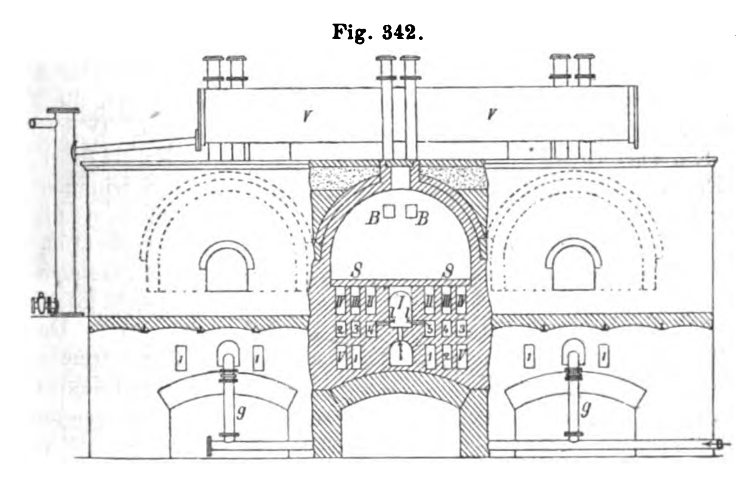
1) Vgl. F. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe S. 500.

und verbrennen dort sowie auf dem weiteren Wege in den Seitenwänden *a* und unter der Sohle *v*; es ziehen die verbrannten heissen Gase alsdann durch die Regeneratoren *C* und *B* und von da durch die Kanäle *E* und *D* zum Schornsteine. Die Gittersteine der Regeneratoren *C* und *B* werden durch die durchströmenden heissen Verbrennungsprodukte hoch erhitzt und, wenn nunmehr nach einer bestimmten Zeit die Klappe umgestellt wird, so erfolgt der umgekehrte Weg. Das aus den Condensationsapparaten kommende, von Theer und Ammoniak befreite Gas tritt alsdann bei *E* ein, die Luft bei *D*, worauf das Gas den umgekehrten Weg wie vorher geht. — Nach einem ferneren Vorschlage derselben Werke (D. R. P. Nr. 26 421) soll es unter Umständen angemessener sein, dass nur die Verbrennungsluft vorgewärmt wird, während das Gas ohne Vorwärmung in die Heizräume der Koksöfen einströmt oder eingeblasen wird.

Entsprechende Einrichtungen construirten auch O. Ruppert in Gelsenkirchen (*D. R. P. Nr. 24 404), H. Herberz in Langendreer (D. R. P. Nr. 25 526) u. A. [1]).

Nach A. Klönne in Dortmund (*D. R. P. Nr. 25 673) wird der Koksofen gefüllt und die Sohle *S* (Fig. 342 und 343) durch bereits von Theer und Ammoniak befreite Gase, welche durch Rohr *g* zutreten, geheizt. Die Gase steigen aufwärts und treten durch die Oeffnung *A*

Fig. 342.

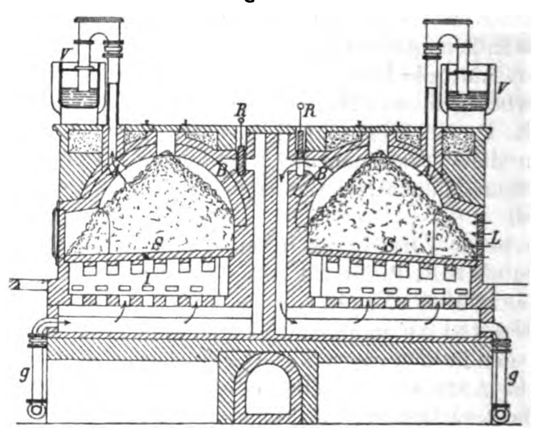


(in eine Vorlage *V*, nachdem der zweite Ausgang *B* geschlossen ist 1. Periode). Wenn so Theer und Ammoniak möglichst ausgetrieben ist, wird der Schieber *R*, welcher das Innere des Koksofens mit den Zügen der Sohle und Seitenwand verbindet, geöffnet und dann zum Zwecke der direkten Verkokung bei *L* Luft in den Ofen gelassen. Die Verkokung fährt nun von oben nach unten fort (2. Periode). Die er-

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. *255 und *283; 254 S. *373.

zeugten halb verbrannten Gase ziehen durch die Oeffnung *B* ab, werden durch zugeführte Luft, welche in Kanälen *1* bis *5* vorgewärmt bei *l* eintritt, vollständig verbrannt und treten in dieselben Kanäle *I* bis *IV* und *V*, welche in der ersten Periode mit den von Theer und Ammoniak

Fig. 343.



befreiten Leucht- oder Generatorgasen geheizt waren. Die noch vorhandenen Leucht- oder Generatorgase werden hierbei entweder abgestellt, oder vereinigen sich mit den Koksheizgasen, indem sie die Temperatur steigern und folglich die Vergasungszeit abkürzen.

J. Jameson in Newcastle-on-Tyne (*D. R. P. Nr. 24915) will zur Erzeugung von Hartkoks unter gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte in die Sohle des Koksofens, z. B. des gewöhnlichen Bienenkorbofens *A* (Fig. 344 S. 1237), Rohre *D* einführen. Der Ofen wird in üblicher Weise gefüllt; wenn die Entzündung oben stattgefunden hat, bewirkt er unten durch diese Röhren eine langsame Absaugung, so dass ein Theil der entstehenden Destillationsprodukte entfernt wird. Da dies die Wirkung hat, die Koks an Güte zu verringern und weicher zu machen, leitet Jameson durch Rohrleitung *g* einen Theil des so abgesaugten Gases oder das ganze Gas und einen Theil oder den ganzen Kohlenwasserstoff des Theeres in einen ähnlichen, in weiter vorgeschrittenem Stadium der Verbrennung befindlichen Ofen, so dass der Kohlenstoff des Gases sich in den Zwischenräumen der so behandelten Koks ablagert und der Wasserstoff an der Oberfläche verbrennt oder entweicht. Nach Jameson's Angabe können auch die Destillationsprodukte mehr oder weniger vollständig abgesaugt und im Ganzen oder theilweise für jeden anderen Zweck, als den beschriebenen, angewendet werden, oder man kann auf irgend welche andere Weise erzeugte Kohlenwasserstoffe zur Bereicherung der Koks mittels dieses Verfahrens verwenden, oder das aus einem gewissen Koksofen gewonnene Gas in einem

Gasometer auffangen und später ganz oder zum Theile in denselben Ofen zurückführen, oder anstatt einen geringen Unterschied im Drucke in verschiedenen Theilen des Ofens herzustellen, so dass die Bewegung des Gases in demselben durch Aussaugung von unten unterstützt wird, kann dieser geringe Unterschied im Drucke durch einen leichten Druck im oberen Theile des Ofens erzeugt werden, wobei gleichzeitig entsprechend Luft zugeführt wird, um die Verbrennung zu unterhalten. Zur Destillation schwer oder nicht verkokbarer Stoffe will J. Jameson (*D. R. P. Nr. 25 676 vom 1. Juni 1883) dieselben von oben erhitzen und die Destillationsprodukte unten absaugen. Dadurch soll es möglich sein, in einem Apparate billiger und einfacher Form aus solchen Materialien, wie Schiefer, Kleinkohle oder Kohlenzechenabfällen, welche zur Kokserzeugung nicht verwendbar sind, oder von Stoffen, wie Sägespänen, Torf u. dgl., welche der trockenen Destillation bisher nicht unterworfen wurden, Destillationsprodukte zu gewinnen. Wenn es vortheilhaft erscheinen sollte, den Process durch Erzielung einer grösseren Hitze oder in anderer Weise zu unterstützen, so mischt man das zu behandelnde Material mit einer entsprechenden Menge Kohle. Das Verfahren soll auch anwendbar sein zur Gewinnung der flüchtigen Produkte bei der Röstung von Erzen, ferner für die Gewinnung von verhältnissmässig reiner Kohlensäure aus Kalkstein oder zur Sublimirung. Der

Fig. 344. Fig. 345.

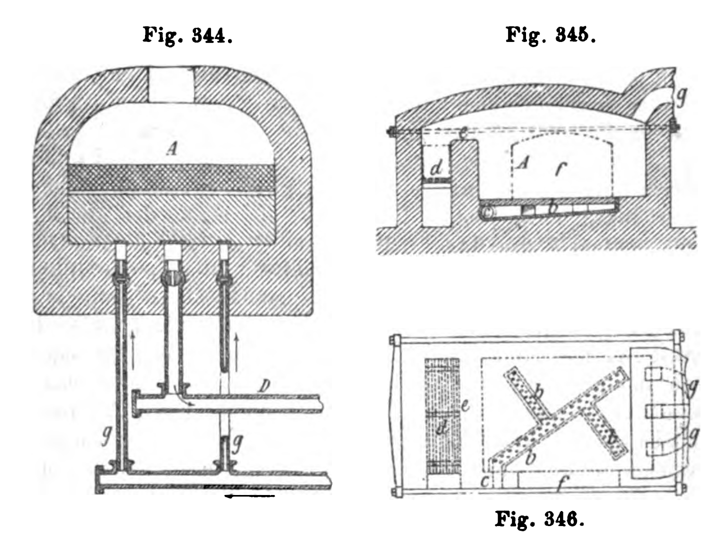


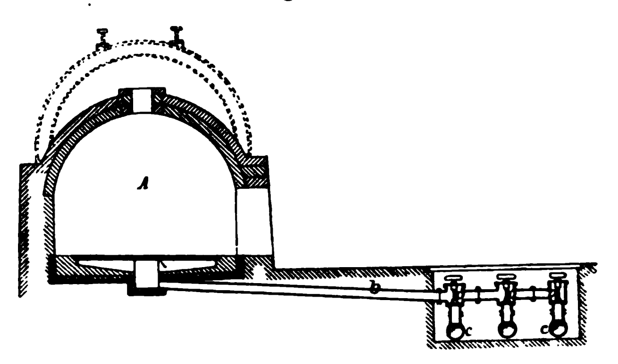
Fig. 346.

Grad der Saugwirkung wird in allen Fällen je nach dem zu behandelnden Materiale und dem zu erzielenden Resultate geregelt. Der Beschickungsraum *A* (Fig. 345 und 346) ist mit einer Thür *f* für das Einbringen des zu behandelnden Materials versehen; in der feuerfesten Herdsohle dieses Raumes liegen mit gelochten Platten bedeckte Kanäle *b*,

welche sämmtlich in das zu einem Saug- und einem Condensirapparate führende Rohr *c* einmünden. Die vor dem Beschickungsraume *A* angeordnete Feuerung *d* ist durch eine Brücke *e* von ersterem getrennt, so dass die Heizgase unter der Ofendecke hinweg über das zu behandelnde Material fortstreichen und durch Abzugskanäle *g* in den Schornstein gelangen.

Nach J. Jameson in Akenside Hill (*D. R. P. Nr. 27 694) werden die zu verkokenden Kohlen mit Theerpech versetzt, welches nach Gewinnung der nutzbaren Produkte des Theeres zurückbleibt. Um den Grad der Absaugung am Boden des Ofens zu den verschiedenen Zeiten der Koksbereitung ändern zu können, werden bei einer grösseren Anzahl von Oefen *A* (Fig. 347) mehrere Hauptleitungen *c* angewendet, in denen ununterbrochen verschiedene Spannungen herrschen. Jeder Ofen wird dann mit allen Leitungen durch ein Rohr *b* und Ventile *v* so ver-

Fig. 347.

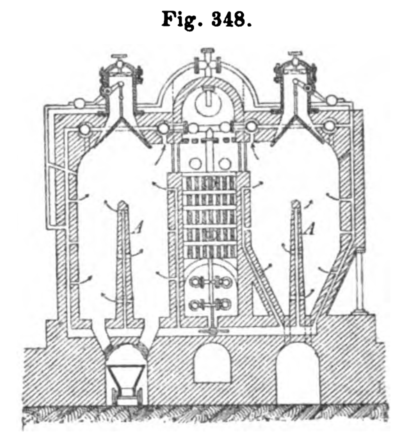


bunden, dass man durch Oeffnung eines der Ventile die erforderliche Saugwirkung am Boden des Ofens herbeiführen und die Produkte somit in verschiedenen Zeiten getrennt absaugen, z. B. eine Vermischung von armem und reichem Gase, von condensirbaren und nicht verflüssigbaren Produkten vermeiden kann. Ferner kann man an den Kühlapparaten Vorkehrungen treffen, um die bei verschiedenen Temperaturen flüssig werdenden Produkte von einander zu trennen. Beim Ablöschen des Ofens will Jameson stark ansaugen, um so eine beträchtliche Menge Brenngas und Ammoniak zu gewinnen, welches sonst verloren gehen würde. Um die nach den Oefen führenden Zweigröhren, sowie die Oeffnungen im Boden des Ofens von Verstopfungen zu befreien, ist eine besondere Druckleitung vorhanden, mittels deren gepresste Luft durch jene Röhren und Oeffnungen geblasen werden kann (vgl. J. 1883. 1226).

H. Hutchinson in London (Engl. P. 1883. Nr. 2843) will dadurch harte Koks und an Benzol reichen Theer, welche rasche Temperatursteigerung erfordern, oder bei langsamer Verkokung weiche Koks und an Par[illegible] Theer erhalten, dass er bei dem gewöhn-

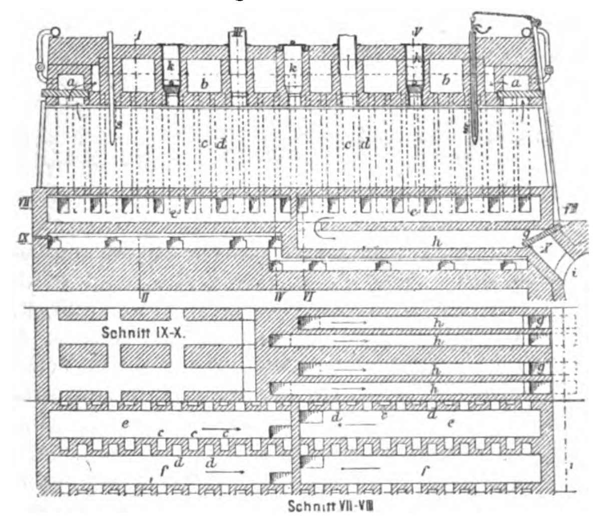
lichen Koksofen Kanäle anbringt, durch welche zur Beschleunigung der Verkokung vorgewärmte Luft eingetrieben werden kann. Fig. 348 zeigt einen namentlich zur Erzeugung von Heizgas oder Leuchtgas bestimmten Ofen, durch dessen mittleres Rohr *A* überhitzter Wasserdampf eingetrieben wird.

Fig. 348.



Da nach O. Ruppert in Gelsenkirchen (*D. R. P. Nr. 26 307) in den lothrechten Kanälen der Coppée'schen Oefen in Folge des sehr grossen Querschnittes derselben und der ungleichen Entfernungen der Kanalmündungen vom Gasabzugskanale eine ziemlich ungleichmässige Vertheilung der Gase stattfindet, so werden die Kanäle in 2 bis 6 einzelne, für sich regulirbare Zugsysteme zerlegt und demgemäss

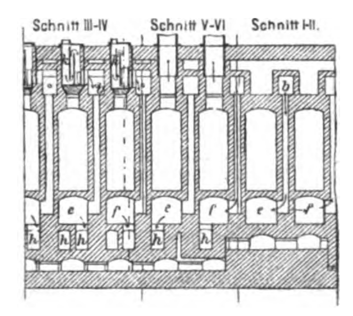
Fig. 349 und 350.



auch 2 bis 6 Gasabzugsöffnungen *a* (Fig. 349 bis 351) in der Decke der Oefen angeordnet, oder zwei Nachbarsysteme durch eine Abzugsöffnung gespeist, so dass man dann mit einer, zwei oder mehreren Abzugsöffnungen ausreicht und dazu auch die Kohlenfüllöffnungen *k* der Oefen benutzen kann. Von hier vertheilen sich die Gase aus den wagerechten, über den Gewölben der Oefen liegenden Kanälen *b* in die einzelnen loth-

rechten Windkanäle *c* und *d*, nachdem die Gase durch einen in der Füllöffnung *k* angebrachten Luftwärmer oder in der bisher üblichen gewöhnlichen Weise mit Verbrennungsluft gespeist worden sind. In diese Kanäle wird bei der Verwerthung der Nebenprodukte auch das von diesen gereinigte Gas in beliebiger Weise geleitet. Die Wandkanäle *c* und *d* münden abwechselnd in die neben der Ofenwand liegenden zwei Sohlkanäle *e* und *f* und können dadurch die Gase einen beliebig langen Weg um verschiedene Oefen machen, indem sie, durch verschiedene Wände auf- und absteigend, um und unter entferntere Oefen geführt werden. Jedes System ist nun für sich abgetheilt und hat seinen besonderen, nach dem Hauptgasabzugskanale *i* führenden Fuchs *h*, so dass es hierdurch und durch den in jedem Fuchse *h* liegenden Absperrschieber *g* möglich ist, den Durchgang der Gase in jedem Systeme beliebig zu regeln und den Abzug der Gase aus beliebigen Sohlkanälen zu gestatten.

Fig. 351.



— Um bei der Verwerthung der Nebenprodukte den an den Thüren befindlichen Theil der Kohlenfüllung besser zu verkoken, schiebt man in dieselbe von oben eine Scheidewand *s* (Fig. 349) ziemlich tief ein. Dieselbe kann entweder aus feuerfestem Stein, oder besser hohl aus Eisen sein und durch im Inneren kreisendes Wasser ziemlich abgekühlt werden. Die Gase aus dem abgeschlossenen Kopftheile des Ofens werden direkt in die Wandkanäle geleitet und verbrannt, während die in dem anderen Theile des Ofens sich entwickelnden Gase abgeführt werden; bei weiter vorgeschrittener Garung der Ofenköpfe kann der Scheider *s* entfernt werden.

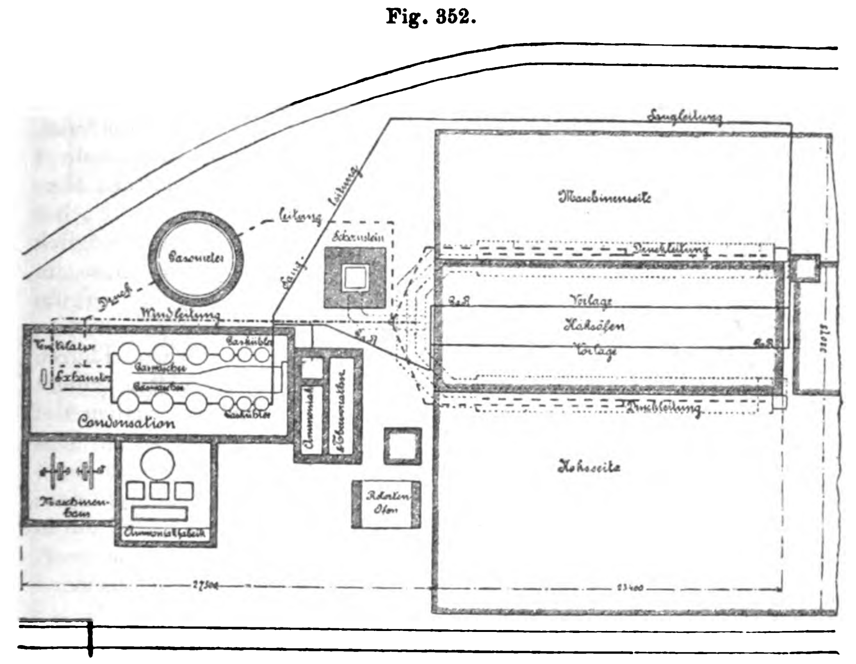
Nach H. Herberz in Langendreer (*D. R. P. Nr. 25 526 und 27 506) werden die lothrechten Züge über das Gewölbe des Koksofens hinaus verlängert und die Seitenwände dieser Verlängerungen zu Kanälen ausgebildet, in denen Luft und Gase erhitzt werden. Dadurch soll zugleich eine gewisse Abkühlung und damit erhöhte Dauerhaftigkeit dieser Kanalverlängerungen erzielt werden [1]).

Ueber eine im Laufe des vorigen Jahres in Betrieb gekommene Kokereianlage mit Gewinnung der Nebenprodukte, welche von G. Hoffmann construirt wurde, berichtet C. Otto [2]). Das Wesentliche der Construction besteht in der Verbindung von Siemens'schen Regeneratoren mit gewöhnlichen Koksöfen. Dieselbe ist zuerst versuchsweise bei den Schlesischen Kohlen- und

1) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *32.
2) Stahl und Eisen 1884 S. 396.

Kokswerken in Gottesberg ausgeführt, ohne Anlage von Condensationsapparaten für das Gas (vgl. S. 1234), dann mit sehrvollkommener Verflüssigungseinrichtung an einer Anlage von 20 Koksöfen auf der Zeche Pluto bei Wanne und an 20 Koksöfen bei den genannten Werken in Gottesberg. Die Ergebnisse dieser Anlagen sind so ausserordentlich günstige, dass nach derselben Einrichtung mit Gewinnung der Nebenprodukte in Deutschland im Augenblicke bereits 120 Koksöfen im Baue begriffen sind. Nachstehende Figur 352 zeigt die Gesammtanordnung

Fig. 352.



der Koksöfen und Condensation auf der Zeche Pluto, Fig. 353 bis 358 (S. 1242) veranschaulichen nähere Einzelheiten derselben. — Die Koksöfen mit lothrechten Zügen in den Seitenwänden (vgl. J. 1883. 1221) sind 9 Meter lang, haben eine lichte Weite von 0,6 Meter, eine Höhe von 1,6 Meter, bis zum Widerlager und die Entfernung von Mitte zu Mitte beträgt 0,95 Meter. Bei den gewöhnlichen Koksöfen ohne Theer- und Ammoniakgewinnung sind in den Verkokungsräumen Oeffnungen vorhanden, durch welche die Gase aus den Verkokungsräumen zuerst in die Seitenwände und dann in die Sohlkanäle ziehen, um dort mit zugeleiteter Luft zu verbrennen und durch diese Verbrennung die Verkokungskammer selbst für den Verkokungsprocess genügend zu heizen. Bei dem vorliegenden Ofen fehlt dagegen jede direkte Verbindung von Verkokungsraum und Wand; vielmehr hat ausser den Entlade- und den Be-

Fig. 353.

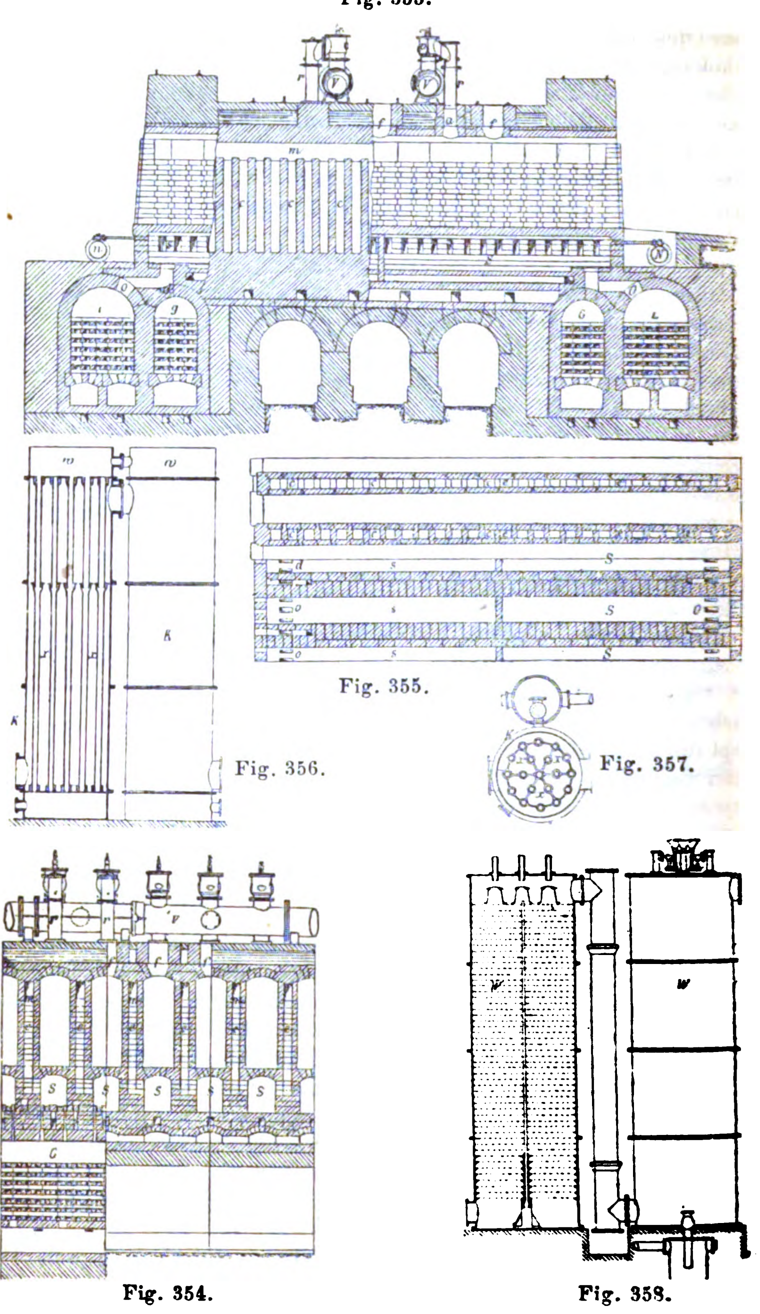


Fig. 355.

Fig. 356.

Fig. 357.

Fig. 354.

Fig. 358.

schickungsöffnungen, welche während des Betriebes geschlossen sind, dieser Ofen nur 2 Oeffnungen *a* im Gewölbe, durch welche die bei dem Verkokungsprocesse entwickelten Gase aus dem Ofen entweichen können. In der Seitenwand des Ofens ist unter dem Widerlager ein liegender Kanal *m* angeordnet, welcher über den sämmtlichen lothrechten Zügen der Seitenwand hergeht und eine Verbindung derselben ermöglicht. Jeder Sohlkanal ist in der Längsrichtung des Ofens durch eine Scheidewand in zwei Hälften *s* und *S* getheilt. Jede dieser Hälften steht in Verbindung mit zwei Regeneratoren, welche neben einander liegen und von denen *g* und *G* zur Erhitzung des zur Verbrennung zu verwendenden Gases, *l* und *L* zur Erhitzung der zur Verbrennung dieses Gases nothwendigen Luft dienen soll. Diese Regeneratoren sind lange Kanäle, mit Steinen gitterartig ausgesetzt, um eine grosse Oberfläche zu erzielen. Dieselben gehen unter der ganzen Gruppe her und an deren Ende stehen die beiden Luftregeneratoren *l* und *L* durch eine Wechselklappe entweder mit dem Luftzuströmungsrohre, oder mit dem Schornsteine in Verbindung; dabei sind die Gasregeneratoren *g* und *G* ebenfalls durch eine besondere Wechselklappe entweder mit dem Gaszuströmungsrohre, oder mit dem Schornsteine in Verbindung gebracht. Sind nun die Oefen in Hitze und durch *f* mit Kohlen beschickt, so entweichen die Gase der verkokenden Kohlen durch die Oeffnung *a* in die Steigrohre *r* und gehen bei geöffnetem Ventile *v* in die Vorlage *V*. Von hier ziehen die Gase zur Condensationsanlage, wo sie in den Gaskühlern *K* gekühlt und dann in den Gaswaschern (sogen. Scrubber) *W* gewaschen werden (vgl. Fig. 356 bis 358). Die Gase werden dann durch das gleiche Gebläse, welches dieselben nach den Kühlapparaten hingesaugt hat und das überhaupt die ganze Bewegung der Gase veranlasst, wieder von der Condensation weg nach den Oefen hingedrückt und zwar je nach Stellung der Wechselklappe des Gasdruckrohres entweder nach dem auf der einen Seite liegenden Gasregenerator *g*, oder nach dem auf der anderen Seite liegenden Regenerator *G*. — Nehmen wir an, das Gas gehe zum Gasregenerator *g*, so wird die Wechselklappe der Luftregeneratoren so gestellt, dass die eingeblasene Luft in den Luftregenerator *l* tritt. Dieser und der Gasregenerator *g* münden bei jedem Ofen durch neben einander liegende Oeffnungen *o* und *d* in den Sohlkanal *s*. Die Verbrennung findet theils im Sohlkanale selbst, theils auf dem weiteren Wege statt. Der gesammte Strom der in Verbrennung begriffenen Gase und der hoch heissen Verbrennungsprodukte geht durch die neben einander liegenden Steigkanäle *c* in den wagerechten Kanal *m* und von da, durch die lothrechten Züge *e* abfallend, in den Sohlkanal *S*, von wo die nunmehr sämmtlich als verbrannt anzunehmenden Gase durch den Luftregenerator *L* und den Gasregenerator *G* zum Kamine entweichen und auf diesem Wege ihre Hitze an das Gitterwerk der Regeneratoren abgeben. Nach einer bestimmten Zeit, etwa 1 Stunde, werden die beiden Wechselklappen umgestellt und es tritt alsdann der umgekehrte Weg ein. Das Gas tritt aus der Condensation in den Gasregenerator *G*, die Luft in den

Luftregenerator *L*. Die Verbrennung findet im Sohlkanale *S* statt. Die Stromrichtung des Gases, der Luft und der Verbrennungsprodukte geht durch *e* nach *m* und dann durch *c* nach *s* und durch die Regeneratoren *l* und *g* zu dem Kamine.

Dies ist die ursprüngliche Einrichtung der Koksöfen auf Zeche Pluto; es wurde jedoch von Anfang an darauf verzichtet, das Gas zu regeneriren, so dass nur die Luft vorgewärmt wird und zwar aus folgenden Gründen: Das Nebeneinanderliegen der langen Gas- und Luftregeneratoren kann durch mögliche Undichtigkeiten der Zwischenwände zu einer Vermischung von Gas und Luft bereits in den Regeneratoren, also zu Schmelzungen in denselben führen, was Betriebsstörungen zur Folge haben müsste. Ferner geht bei jeder Umstellung der Wechselklappe ein ganzer Regeneratorinhalt an Gas verloren und dieser ist bei der Grösse der Regeneratoren nicht unbedeutend. Zudem kommt das bei der Umstellung weggehende heisse Gas zwischen Klappe und Schornstein mit dem Inhalte des heissen Luftregenerators zusammen und es können Explosionen erfolgen. Endlich ist das Volumen der zur Verbrennung des Gases nothwendigen Luft ungefähr das 6fache des Gases; es erscheint also bei dieser Zusammensetzung einfacher und wichtiger, die grosse Masse Verbrennungsluft allein auf eine sehr hohe Temperatur zu bringen, als ausser der Verbrennungsluft auch noch die kleine Menge Gas zu erhitzen und die hierzu nöthige Hitze der Verbrennungsluft zu entziehen. Man benutzt daher beide neben einander liegende Regeneratoren nur für die Luft und führt das Gas aus dem von der Condensation zurückkommenden Gasdruckrohre je nach Stellung der Wechselklappe entweder nach dem Rohre *n*, oder nach dem auf der anderen Seite der Koksöfen liegenden Rohre *N*. An jedem Ofen ist durch eine kleine Gasdüse, welche mit einem Hahne versehen ist, eine Verbindung zwischen Gasdruckrohr und Ofensohlkanal hergestellt. Die Klappe im Gasdruckrohre und die Klappe im Ende der Luftregeneratoren werden entsprechend gestellt. Wenn also das Gas durch die Gasdruckleitung und deren Düsen in die Sohlkanäle auf der einen Seite tritt, so streicht auch die Luft durch die auf der gleichen Seite befindlichen Regeneratoren in dieselben Sohlkanäle und die Verbrennung und der Weg der Verbrennungsprodukte ist der schon dargelegte. Bei der Umstellung findet der umgekehrte Weg statt. Statt der zwei Regeneratoren auf jeder Seite wendet man überhaupt jetzt nur noch einen einzigen auf jeder Seite der Batterie an und dienen diese nur zum Wiedererhitzen der Luft. Durch diese einräumige Lufterhitzung mit wechselnder Zugrichtung kann die Verbrennungsluft ganz ausserordentlich rasch und hoch erhitzt werden, viel rascher und höher als durch diejenigen mehrräumigen Anlagen, welche auf der stetigen Erhitzung der Verbrennungsluft durch Wände hindurch beruhen, auf deren einer Seite die Abhitze heizt, während auf der anderen die zuströmende Verbrennungsluft sich erwärmen soll. Die Luft kommt bei dieser Siemens'schen Regeneration auf Zeche Pluto auf eine Temperatur von über 1000° und durch Anwendung einer so hochgradig

heissen Luft als Verbrennungsluft wird es ermöglicht, dass von den aus der Condensation zurückkommenden kalten und durch den Verlust an Theer weniger heizkräftigen Gasen nur ein gewisser Theil gebraucht wird, um durch seine Verbrennung den Verkokungsprocess im Gange und die Oefen hinreichend heiss zu erhalten. Es hat sich beim Betriebe auf Pluto herausgestellt, dass man nicht das sämmtliche vorhandene Gas zur Heizung der Oefen verwenden darf, wenn die betreffenden Verbrennungsstellen u. dgl. nicht zu heiss werden sollen, und dass man also viel mehr Gas hat, als man zur Unterhaltung des Verkokungsprocesses braucht; es beträgt der Ueberschuss etwa 100 Kubikm. für Ofen und Tag. Die Temperatur in Sohlkanälen und Seitenwänden ist so hoch, dass der Verkokungsprocess bei normaler Ladung, der Ofen mit 5750 Kilogrm. trockener Kohlen gerechnet, in 48 Stunden vor sich geht; sehr häufig ist die Garungszeit eine geringere. Wird die Garungszeit eine geringere, als erwünscht, so braucht man nur weniger Gas zuzuführen, um durch eine kleine Erniedrigung der Temperatur wieder eine Garungszeit von 48 Stunden zu bekommen. Man hat überhaupt den Process ganz ausserordentlich in der Hand, weil sowohl Gas, als Luft eingeblasen wird und die Mengen beider genau geregelt werden können. Die Güte des Koks ist eine ganz vorzügliche. Das Ausbringen an Koks ist in Folge des völligen Luftabschlusses um 7 Proc. höher als bei gewöhnlichen Oefen. — Die Temperaturmessungen, welche mit einem Graphitypyrometer von Steinle u. Hartung vorgenommen und mit Metalllegirungen verglichen wurden, ergaben im Sohlkanale 1200 bis 1400° (? F.), in den Seitenwänden 1100 bis 1200°, im Regenerator bei Beginn der Luftzuströmung 1000°, am Ende derselben 720°, im Kamine 420°. — Die Gaskühler K (Fig. 356 und 357) sind eiserne stehende Cylinder, mit im Deckel und Boden derselben befestigten Eisenröhren x. Aus dem Aufsatze w strömt Wasser durch die Eisenröhren nach unten und kühlt das Gas ab, welches seinen Weg zwischen diesen Kühlröhren der Richtung des kalten Wassers entgegen nimmt. Mehrere Gaskühler stehen so mit einander in Verbindung, dass das Kühlwasser, welches von dem ersten Gaskühler unten abfliesst, bei dem zweiten oben einfliesst und so fort, während das Gas den entgegengesetzten Weg macht. Das Gas hat nach seinem Entweichen aus dem Ofen im Steigrohre eine Temperatur von 600 bis 700°, in der Vorlage eine solche von 200 bis 400° je nach der Entfernung vom Steigrohre, vor den Gaskühlern eine Temperatur von 75 bis 120°, hinter denselben von 17 bis 30°. Durch die Abkühlung verliert das Gas einen grossen Theil Theer und Ammoniakwasser und zwar von dem gesammten Ammoniakwasser, welches die Condensation liefert, etwa 75 Proc. (vgl. S. 314). In den als Gaswascher dienenden stehenden eisernen Cylindern W (Fig. 358) ist in Abständen von etwa 10 Centim. eine grosse Zahl von gelochten Blechen über einander angebracht. Auf das oberste Blech tropft fortwährend kaltes Wasser, so dass von Blech zu Blech ein Regen von Wassertropfen nieder- und dem Gase entgegenträufelt, welches in der dem Wasser entgegengesetzten

Richtung sich bewegt und seinen Ammoniakgehalt an das Wasser abgibt. Das Ammoniak haltige Wasser fliesst unten ab und wird, wenn es noch nicht hinreichend stark an Ammoniak ist, nochmals und weiterhin so oft nach oben und dem Gase entgegen gepumpt, bis es für den Verkauf genügend reich an Ammoniak ist. Mehrere Gaswascher stehen so mit einander in Verbindung, dass das Gas bei seinem Durchgange durch dieselben in dem letzten vor seinem Austritte nur mit reinem Wasser in Berührung kommt und dass die Anreicherung des Ammoniakwassers in denjenigen Gaswaschern stattfindet, in welche das Gas zuerst eintritt. Die Gaswascher entfernen die in den Gaskühlern noch übrig gebliebenen 25 Proc. des Ammoniakgehaltes und bringen auch zugleich mit dem Ammoniakwasser noch sehr viel Theer zur Ausscheidung. Die Temperatur des Gases wird bei Anwendung von genügend kaltem Wasser in den Gaswaschern bis auf 13° heruntergebracht. Die Trennung des Theeres und Ammoniakwassers findet in Cisternen nach dem specifischen Gewichte statt. Das Ammoniakwasser wird für den Verbrauch so lange auf den Gaswaschern angereichert, bis es etwa 3 bis 3,5° B. hat, entsprechend 1,777 Proc. Ammoniak; da nun etwa 14 Proc. 3grädiges Ammoniakwasser entfallen, so stellt sich die Ausbeute an Ammoniak, auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet, auf etwa 1 Proc. der trockenen Kohle.

Auf Zeche Pluto wird das Ammoniakwasser nicht auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet, sondern als Ammoniakwasser nach seinem Ammoniakgehalte nach Graden Beaumé verkauft. Die Theerausbeute betrug hier im Durchschnitte des besten Betriebsmonates 3,46 Proc., bezieh. des schlechtesten Monates 2,78 Proc., auf trockene Kohle gerechnet. Diese Schwankungen des Ausbringens sind darauf zurückzuführen, dass man längere Zeit nur unbedeutende Mengen Kühlwasser zur Verfügung hatte. Der Kühlwasserbedarf ist für jeden Ofen täglich 5 Kubikm. — Der Gehalt des Theeres an den in Betracht kommenden Stoffen ist nach Untersuchungen von Knublauch auf wasserfreien Theer berechnet:

Benzol	0,954 bis 1,06	Proc. vom Theer,
Naphtalin . . .	4,27 „ 5,27	„ „ „
Anthracen . .	0,575 „ 0,64	„ „ „
Pech	etwa 50	„ „ „

Von diesem Peche kann je nach der Menge des unlöslichen Rückstandes noch ein mehr oder weniger grosser Theil bei fortgesetzter Destillation übergetrieben werden. Der in concentrirter Essigsäure oder Benzin unlösliche Rückstand beträgt 10 bis 25 Proc. des Theeres. — Wie schon erwähnt, sind bei jedem Ofen 100 Kubikm. Gas übrig, welches folgende Zusammensetzung hat (siehe S. 1247 oben).

Das Gas hat etwa die halbe Leuchtkraft wie das der Kölner Gasanstalt, dessen Analyse mit angeführt ist. Kleine Mengen dieses Gases verwendet man auf Zeche Pluto als Leuchtgas unter Benutzung grösserer Brenner. Das Gas kann aber auch ebenso zur Heizung von Kesseln oder zu anderen Heizzwecken verwendet werden und es steht

	Kokereigas	Kölner Leuchtgas
Benzoldampf	0,60	1,54
Aethylen (C_2H_4)	1,61	1,19
Schwefelwasserstoff	0,42	—
Kohlensäure	1,39	0,87
Kohlenoxyd	6,41	5,40
Wasserstoff	52,69	55,00
Methylwasserstoff (CH_4)	35,67	36,00
Wasser	1,21	—
	100,00	100,00

demselben hier vor Allem der grosse Vortheil zur Seite, dass es als Heizmaterial sehr weit weggeleitet werden kann. Im Uebrigen kann auch die Abhitze aus den Regeneratoren, welche mit 420° in den Schornstein entweicht, noch sehr gut zur Kesselheizung verwendet werden, am besten vielleicht unter gleichzeitigem Verbrennen des überschiessenden Gases mit heisser Luft aus den Kühlkanälen der Koksöfen, aus Aussparungen in der Umgebung der Regeneratoren oder aus den Regeneratoren selbst. Eine derartige Verwendung der Abhitze und des überschiessenden Gases zur Kesselheizung kommt demnächst auf einer Kokerei in Westfalen in Betrieb.

Der Geldertrag aus der Gewinnung der Nebenprodukte hängt, abgesehen von der Construction der Koksöfen und der Condensation, auch abgesehen von der sorgsamen Führung des Betriebes, wesentlich von der Zusammensetzung der Kohle ab, d. h. von dem Reichthume an Gas, an Theer und an Ammoniak. Gute Kokskohlen eignen sich also jedenfalls vorzugsweise zu einer Verkokung mit gleichzeitiger Gewinnung der Nebenprodukte. Bei Annahme des heutigen Theerpreises von 5,50 Mark für 100 Kilogrm. stellt sich auf 10 Tonnen trockene Kohlen der Reinerlös an Theer bei einem Ausbringen von 3,5 Procent auf 19,25 Mark. Die Ammoniakausbeute der Kohlen ist in Westfalen allgemein etwa 1 Proc. der trockenen Kohlen auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet. In Oberschlesien ist die Kohle meist noch reicher an Ammoniak und geht bis zu 1,37 Proc. der trockenen Kohle auf schwefelsaures Ammoniak berechnet. In Niederschlesien ist der Gehalt etwa 0,8 bis 0,9 Proc., also niedriger, und im Saarbrücker Bezirk sogar nur 0,7 bis 0,8 Proc., immer auf schwefelsaures Ammoniak und trockene Kohle berechnet. Bei Annahme des heutigen Marktpreises von 27 Mark für 100 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak und bei Abzug von 5 Mark Fabrikationskosten für 100 Kilogrm. schwefelsaures Ammoniak stellt sich der Reinerlös an Ammoniak auf 10 Tonnen trockene Kohle bei einem Ausbringen von 1,37 Proc. Ammoniaksulfat auf 30,10 Mark. Man kann annehmen, dass ein Koksofen, der mit allen Condensationsanlagen zur Gewinnung der Nebenprodukte ausgerüstet ist, das 3 bis 4fache von einem gewöhnlichen Koksofen kostet. Wenn also auch das Erträgniss solcher Anlagen mit Gewinnung von Nebenprodukten ein gutes ist, so werden doch die hohen Anlagekosten einer allzu raschen Verbreitung solcher Oefen im Wege stehen. Eine langsame und nicht überstürzte

Entwickelung dieses Industriezweiges kann aber für dessen Erträgniss nur von Nutzen sein. Da jährlich in

England	etwa 350 000	Tonnen Theer
Frankreich	„ 55 000	
Belgien	„ 50 000	
Holland	„ 15 000	
Deutschland	„ 62 500	
also zusammen	532 500	Tonnen Theer

allein zur Destillation gelangen, so üben die von 1000 Koksöfen gelieferten 27 000 Tonnen Theer keinen Einfluss auf die Preisverhältnisse. Ferner würden schon zur Deckung der Einfuhr an Ammoniaksulfat in Deutschand etwa 6000 Koksöfen erforderlich sein. — In Niederschlesien ist eine derartige Anlage in Gottesberg im Betriebe; in Bau sind solche auf der Anlage von G. Schulz in Riemke bei Bochum mit 40 Oefen, ferner auf Zeche Friedenshoffnungsgrube in Hermsdorf bei Waldenburg und bei E. Friedlander neben den Porembaschächten in Zabrze.

F. Lürmann[1]) glaubt, dass in zweiräumigen Lufterhitzern die Luft auf ebenso hohe Temperatur gebracht werde als in Siemens'schen Regeneratoren. 20 seiner Oefen auf der Anlage von Schulz in Riemke liefern keine genügenden Erfolge, weil die Verbrennungsluft nicht vorgewärmt wird. Man wirft dem Ofen ferner vor, dass das Gewölbe zu heiss gehalten würde, dass dadurch die Theere und Oele, die auf eine Länge von 2 Meter unter dem Gewölbe des Ofens im Inneren desselben bis zum Steigrohre hinziehen müssen, feste Produkte ausscheiden, welche Verstopfungen veranlassen und den Betrieb der Oefen stören. Ist dies richtig, dann müsste derselbe Uebelstand auch in den Retorten der Gasanstalten eintreten.

Cl. Winkler[2]) bespricht die Ammoniakgewinnung aus den Gasen der Koksöfen. Danach erscheint es fraglich, ob es gelingen werde, die allgemeine Durchführung der Gewinnung von Ammoniak aus Koksofengasen so zu erreichen, wie man es bisher versucht hat, indem man ohne wesentliche Veränderung des Verkokungsverfahrens die Ammoniakgewinnung ohne weiteres anzuschliessen suchte. — Nach Winkler ist gerade hier ein systematisches Vorgehen auf dem Wege des Versuches in nicht zu kleinem Maassstabe mehr denn irgendwo am Platze. Vor Allem sollte man die Verkokung und die Verarbeitung der flüchtigen Produkte einmal als zwei ganz verschiedene Processe behandeln, dieselben getrennt halten und einzeln gründlichst studiren. Dies würde aber nur möglich sein durch Errichtung einer Versuchsstation, welche von einem erfahrenen Verkokungstechniker geleitet und der ein mit der Leuchtgasfabrikation vertrauter, mit allen Hilfsmitteln ausgerüsteter Chemiker beigegeben werden müsste. Es würde vollkommen

1) Stahl und Eisen 1884 S. 403.
2) Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen in Sachsen 1884.

genügen, mit einem einzigen Versuchsofen üblicher Grösse zu arbeiten; aber die Erhitzung desselben dürfte zunächst nicht durch die beim Verkokungsprocesse entstehenden Gase, sondern sie müsste mit Hilfe einer besonderen Generatorfeuerung herbeigeführt werden. Dann würde es möglich sein, ziffermässig festzustellen, welchen Wärmeaufwand die Verkokung selbst erfordert, unter welchen Umständen man die besten, dichtesten Koks erhält, wie das höchste Ausbringen zu erreichen sei. Man könnte fernerhin ermitteln, welche Beschaffenheit die flüchtigen Destillationsprodukte haben, welche Ausbeute von Theer und Ammoniak sie liefern, welche Einrichtungen für ihre Abkühlung erforderlich sind, welche Flüssigkeitsmengen man mit der ihnen innewohnenden Wärme zu verdampfen vermag, welchen Heizwerth sie nach erfolgter Abkühlung besitzen, in wie weit und mit welchem Erfolge man sie also für die Erhitzung weiterer Koksöfen verwenden könnte. Auch über die Erhöhung des Ammoniakausbringens durch alkalische oder chlorirende Zuschläge zur Kohle liessen sich Erfahrungen sammeln. — Bekanntlich gelingt es nie, den gesammten Stickstoff der Steinkohle bei der trockenen Detillation in Ammoniak überzuführen. So fand W. Foster bei der Destillation einer Steinkohle mit 1,73 Proc. Stickstoff 14,51 Proc. des Gesammtstickstoffes als Ammoniak, 1,56 Proc. als Cyan, 35,26 Proc. im Gase und 48,66 Proc. in den Koks. Winkler untersuchte die verarbeiteten Kohlen und die gewonnenen Koks der Koksanlage in Deuben. Die eingesetzte Beschickung von 50 Hektol. oder 4061,5 Kilogrm. Steinkohle hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	58,44
Wasserstoff	3,75
Sauerstoff	5,99
Stickstoff	1,08
Schwefel	1,92
Asche	10,05
Wasser	18,77
	100,00

und lieferte:

15,0 Hektol.	oder	719,5 Kilogrm.	guten Koks
33,0 „	„	1359,5 „	Cinder
2,3 „	„	144,0 „	Koksasche
50,3 Hektol.	oder	2223,0 Kilogrm.	

Im Verhältnisse dieser Gewichte wurde die Durchschnittsprobe zusammengesetzt, welche bestand aus:

Kohlenstoff	72,88
Wasserstoff	0,48
Sauerstoff	2,31
Stickstoff	0,56
Schwefel	2,56
Asche	18,36
Wasser	2,85
	100,00

Demnach lieferten 100 Th. obiger Steinkohle bei der Verkokung

53,2 Th. Koks			46,8 Th. flüchtige Produkte		
mit		entsprechend	mit		entsprechend
Kohlenstoff .	39,91 Th.	68,3 Proc.	Kohlenstoff .	18,53 Th.	31,7 Proc.
Wasserstoff .	0,26	6,9	Wasserstoff .	3,49	93,1
Sauerstoff .	1,27	21,2	Sauerstoff .	4,72	78,8
Stickstoff .	0,31	28,7	Stickstoff .	0,77	71,3
Schwefel . .	1,40	72,9	Schwefel . .	0,52	27,1
Asche . .	10,05	100,0	Asche . .	—	0,0
Wasser . .	—	0,0	Wasser . .	18,77	100,0
	53,20 Th.			46,80 Th.	

Wie viel von dem bei diesem Versuche in die flüchtigen Produkte übergegangenen Stickstoffe darin in Gestalt von Ammoniak enthalten war, liess sich nicht ermitteln. Winkler nimmt aber an, dass jährlich 18 000 000 Tonnen Steinkohlen verkokt werden, woraus man 58 600 Tonnen Ammoniak gewinnen könnte, d. h. etwa so viel Stickstoff, als der Landwirthschaft in Gestalt von südamerikanischem Salpeter zugeführt wird.

Auf den Hüttenwerken in Trzynietz wurde versucht, aus schlecht backender Steinkohle gute, dichte Koks herzustellen. Nach einem Berichte[1]) gelang dies weder durch Verwendung sehr heissgehender Oefen, noch durch Zusatz von Theer und Pech als Bindemittel. Die mittels Schleudermühlen zerkleinerten normalfeuchten Kohlen wurden nun in einen hölzernen Kasten von gleichem Querschnitte und Länge wie der Koksofen, mit abnehmbaren Seitenwänden und einer eisernen Bodenplatte eingestampft. Wurde die Kohle 1 Meter hoch eingeschüttet und mit hölzernem Stössel niedergestampft, so war eine Verdichtung des Besatzes von 15 Proc. der ursprünglichen Höhe oder eine Verminderung der ursprünglichen Hohlräume von etwa 35 Vol.-Proc. auf 20 Proc. erreichbar; wurde aber dieselbe Menge Kohle in drei gleich hohe Posten über einander eingestampft, so vermindert sich die Höhe des ursprünglichen, also nicht gestampften Besatzes um 22 Proc. und die Hohlräume verkleinerten sich von den ursprünglichen 35 auf 13,5 Vol.-Proc., woraus zu folgern ist, dass durch noch vermehrtes Stampfen ein noch grösserer Erfolg zu erzielen sein wird, bezieh. dass die eine Verbackung hindernden Hohlräume der zu verkokenden Kohle aufs Geringste herabgezogen werden können. Nachdem der Besatz in dem Kasten eingestampft war, wurden die Wände entfernt und die Kohlenkuchen mittels der Ausstossmaschine und mit Zuhilfenahme eines an dem Blechboden befestigten Hakens in den Ofen gezogen. Die Kohlenkuchen berührten anfangs selbstredend nicht die Seitenwände des Koksofens, lehnten sich aber allmählich im Laufe der beginnenden Verkokung an dieselben an. Die Verkokung selbst ist ohne wesentliche Verlangsamung eine gleichmässigere, indem die Gasentwickelung zu Anfang des Processes nicht so

1) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1884 S. 231 u. 299.

heftig auftritt, sondern sich mehr über die ganze Verkokungszeit vertheilt. Nach Beendigung des Kokungsprocesses wurde der Kokskuchen jeweilig sammt der früher erwähnten Unterlagsblechplatte ausgestossen, wobei die letztere ganz unbeschädigt aus dem Ofen kam. Die erhaltenen Koks sind sehr dicht und gleichmässig. — Bei besser backender Kohle genügt es, die Oberfläche des Besatzes im Ofen mittels eines Hebelwerkes zu stampfen, an dessen einem Ende eine Eisenplatte angebracht ist, welche in den Ofen eingeführt wird, so dass man von jeder Seite des Ofens je eine Hälfte des Besatzes niederzustampfen oder oberflächlich zu verdichten im Stande ist. Bei gut backender Kohle ist diese Zusammenpressung von entscheidendem Erfolge, weil die oberen Theile des Kokskuchens bei gewöhnlichem Ofenbesatze stets mürbe sind. Bei der Verwendung von magerer Kohle genügt jedoch weder das Einstampfen im Ofen mittels des genannten Hebelwerkes, noch das Einpressen der Kohle mittels der Ausstossmaschine vor beginnender Verkokung, noch die Ausübung eines Druckes auf den Ofenbesatz durch eine ruhige Belastung in Folge Auflegens von gusseisernen Platten oder von feuerfesten Steinen während der Verkokung. Das Gesammtausbringen an Koks war nach den bisherigen Versuchen der Verkokung stark gepresster Kohle um 3 bis 5 Proc. höher als bei dem gewöhnlichen Kokungsprocesse ohne vorherige Verdichtung des Besatzes. Die Methode an sich bedingt keine Aenderung der bestehenden Ofensysteme und ist bei allen liegenden Koksöfen ohne Unterschied anwendbar. Nach den gemachten Erfahrungen liegt es nahe, dass geringe Mengen von reiner Kokslösche mit dem Kohlenbesatze gemeinschaftlich eingestampft werden können und dass auf diese Weise eine vortheilhafte Zugutebringung der Kokslösche möglich wird. — Es ist auch die Vermuthung naheliegend, dass sich aus in der Schleudermühle verkleinerter und zusammengepresster Braunkohle ohne Anwendung von Bindemitteln brauchbare, dichte, grobstückige Koks erzielen liessen und dass dieser Zweck durch Anwendung geringerer Mengen von Bindemitteln (Theer und Pech) noch wesentlich gefördert werden könnte.

W. Smith[1]) bespricht eingehend die Kohlenverkokung und Gewinnung der dabei entstehenden Nebenprodukte. In dem Ammoniakwasser des Jameson'schen Ofens (S. 1238) soll ein ziemlicher Antheil des Ammoniaks als Ammoniumsulfit enthalten sein, ein Umstand, welcher jedenfalls der in den Ofen gesaugten Luft zuzuschreiben ist. Jameson gibt an, die Menge des Ammoniakwassers entspreche etwa 2 bis 7 Kilogrm. Ammoniumsulfat auf 1 Tonne Koks, also ungefähr 1,4 bis 4 Kilogrm. auf 1 Tonne Kohlen. Der Theer, wie er früher genannt wurde, wird nun als „Oel“ bezeichnet und Jameson gibt an, dass er etwa 27 bis 70 Liter Theer von jeder Tonne Kohlen gewinne. Der Vorlauf des Jameson'schen Theeres enthält hauptsächlich Sumpfgaskohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2}, so dass die Nitrirung

1) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 36; Journ. Soc. Chem. Industr. 1884.

und nachherige Trennung der Nitroprodukte mit Dampf keine Schwierigkeiten bietet. Leider ist die Menge der Benzolkohlenwasserstoffe nur gering und das Anfangsglied (Benzol) konnte in keiner der untersuchten Proben mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Hauptmenge des Jameson'schen Theeres von 0,960 spec. Gew. besteht aus Oelen, die zwischen 250 bis 350° sieden und beim Erkalten nichts Krystallinisches ausscheiden. Smith hat diese Oele bezüglich ihrer Verwendbarkeit als Lampen- und Schmieröl untersucht und sich überzeugt, dass sie in ersterer Beziehung ziemlich geringwerthig und auch als Schmiermaterial nur zweiten Ranges sind. Merkwürdig ist, dass ihnen ganz die bläuliche Fluorescenz abgeht, welche die meisten derartigen Oele zeigen. Ein ziemlich beträchtlicher Antheil der Oele destillirt oberhalb 350°, hauptsächlich von etwa 400° bis zu dem Punkte, wo nur noch Pech in der Retorte rückständig ist. Dieses Oel scheidet Plättchen von Paraffin ab, zwar nur in mässiger Menge, aber von hohem Schmelzpunkte (58°). Es ist ein Charakteristikum des Paraffins, wie es aus den eigentlichen Kohlentheeren, namentlich aus dem Theere der Wigan-Cannel-Kohle, gewonnen wird, dass es stets einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Der höchste Schmelzpunkt des Paraffins aus den schottischen Schieferdestillerien ist ungefähr 52°. Durch Behandeln der zwischen 200 bis 300° siedenden Oele mit Natronlauge und Extrahiren der Phenole in üblicher Weise erhält man eine eigenthümliche Reihe von Phenolen mit aufsteigenden Siedepunkten. Einige derselben ähneln den Bestandtheilen des Holztheercreosotes; Phenol selbst findet sich nur in Spuren, Cresol etwas reichlicher darin vor. Bei weitem die Hauptmenge der rohen Phenole destillirt zwischen 250 bis 300°; was gegen 300° übergeht, stellt eine zähflüssige Substanz dar, welche sich leicht und mit röthlicher Färbung in kaustischer Natronlauge auflöst. Einige dieser Phenole liefern mit Alkalien blaue und rothe Färbungen und ähneln in dieser Hinsicht der Eupittonsäure. Naphtalin und Anthracen sind in dem Theere auch nicht spurenweise enthalten. Schon das geringe specifische Gewicht (geringer als das des Wassers) stellt ihn ganz jenen Theersorten zur Seite, welche durch Destillation der Kohle bei niedrigeren Temperaturen gewonnen werden. — Dagegen ist das Ammoniakwasser und der Theer von Simon-Carves'schen Oefen auf den Kohlengruben von Pease in Crook denen der Leuchtgasfabriken sehr ähnlich. Das Eigengewicht des Theeres ist 1,20; er enthält sehr viel Naphtalin und Anthracen, hingegen etwas weniger Benzol, Toluol, Xylol und Phenol als manche andere, z. B. die Lancashirer Theere; aber immerhin ist ihre Menge so gross wie die in irgend einem der Londoner Theerprodukte. Von Paraffinen ist er ganz frei. Diese grosse Verschiedenheit des Carvès'schen Theeres von dem Jameson'schen ist zweifellos bedingt durch seine Bildung in einem geschlossenen Ofen, durch die sehr hohe Temperatur und die rasche Destillation, alles Bedingungen, wie sie auch in den Gaswerken sich vorfinden. — Beim Simon-Carvès'schen Ofen wird eine sehr grosse Beschickung, gegen 4,5 Tonnen Kohlen, angewendet. Die Höhe der

Masse ist sehr beträchtlich, gegen 2 Meter, die Breite viel geringer, nur etwa 0,5 Meter, so dass die Hitze von den Seitenwänden aus die Masse genügend leicht durchdringen kann, um ein gleichartiges Produkt zu liefern. Wie in den Gasretorten beginnt die Masse bald zusammenzubacken; aber in Folge der grösseren Dicke und daher langsameren Erhitzung erlangt sie einen mehr durchgebackenen oder teigigen Zustand als die dünnere Schicht in den Gasretorten. Als ein weiterer und sehr wesentlicher Faktor zur Erzeugung harter, fester Koks ist ferner das gewaltige Gewicht zu betrachten, mit welchem die gegen 2 Meter hohe Masse die unteren halbgeschmolzenen Schichten bei der hohen Temperatur des Ofens zusammenpresst. Auch folgender Umstand dürfte, als eine weitere Wirkung der hohen Ofentemperatur, wohl noch in Betracht kommen: Wenn eine so gewaltige Beschickung von 4,5 Tonnen, weit grösser als die in den Gasretorten, unter einem gewissen Gasdrucke verkohlt wird, so werden sich die entweichenden Theerdämpfe sicherlich zum Theil völlig zersetzen, mit ihren Zersetzungsprodukten die Poren der Masse ausfüllen und sonach sowohl die Ausbeute, wie auch die Dichtigkeit des Koks verbessern. Das gewöhnliche Verfahren, wie es in England zur Erzeugung von Hochofenkoks dient, also der Process im Beehive-Ofen und in geringerem Grade auch im Jameson'schen Ofen, stellt eine Art von theilweiser Verbrennung dar, wobei die in den Ofen eintretende Luft den Wasserstoff mit einem Theile der Kohle wegverbrennt; wohingegen der geschlossene Carvès'sche Ofen die trockene Destillation in ihrer reinsten Form darstellt. Es kann nicht überraschen, dass die Koks, wie sie im Carvès'schen Ofen erzeugt werden, äusserlich sich wesentlich von den Jameson'schen und Beehive-Koks unterscheiden: sie besitzen nicht den Silberglanz der letzteren, sind aber reichlich ebenso dicht, hart und fest als diese [1]).

F. P. Dewey [2]) berichtet über Untersuchung der Porosität und das specifische Gewicht von Koks. Er hält die Porosität der Koks als wesentlich für den Hüttenbetrieb, da hierdurch die rasche Verbrennlichkeit vor den Formen, die hohe Temperatur und die Entwickelung der nöthigen Wärmemenge im Gestelle bedingt werde. Diese Porosität findet ihre Grenzen in der Widerstandsfähigkeit der Zellenwandungen gegen den Druck der Beschickung. Zur Bestimmung derselben wurde auf den Vorschlag von T. St. Hund eine Anzahl 20 bis 40 Grm. schwerer Stücke abgewogen, zur Bestimmung des Wassergehaltes bei 100° getrocknet und gewogen; dann wurden sie 12 bis 24 Stunden in Wasser gelegt, hierauf unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, nun abwechselnd einige Male das Wasser zum Sieden erhitzt und die Luft ausgepumpt. Darauf wurden die Stücke einmal unter Wasser, dann nach dem Abtropfen an der Luft gewogen. 12 Koksproben, in Bienenkorböfen hergestellt, hatten so ein wirkliches specifisches Gewicht

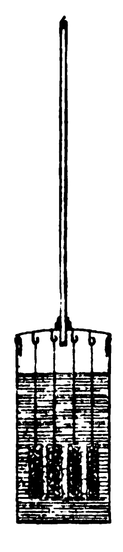
1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe.
2) Iron 22 S. 376.



von 1,49 bis 1,83, ein scheinbares Eigengewicht von 0,71 bis 0,93, somit 43 bis 61 Proc. Poren. (Da es auf diese Weise nicht möglich ist, die Luft völlig auszutreiben, so sind diese Zahlen nur als annähernde zu betrachten.)

Nach W. Thörner[1]) wird das specifische Gewicht des Kokskohlenstoffes durch Aufkochen der zu linsengrossen Stückchen zerkleinerten Substanz mit Wasser im Picnometer und Wägen bestimmt. Wenn man von einem vollständig trockenen Kokscylinder 1) das Gewicht in der Luft, 2) das Gewicht im Wasser, wenn die Poren noch mit Luft gefüllt sind, 3) das Gewicht im Wasser, nachdem die Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind, und 4) das Gewicht in der Luft, wenn die Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind, kennt, so ergibt sich a. aus 1) und 2) das scheinbare specifische Gewicht, b. aus 1) und 3) das specifische Gewicht des Kokskohlenstoffes; c. durch Subtraction des Gewichtes 1) von 4) erhält man das Gewicht des Wassers, welches die Poren ausfüllt, und da 1 Grm. Wasser gleich 1 Kubikcentimeter ist (die kleine Correctur von 15° auf 4° kann hier ganz unberücksichtigt bleiben), so drückt diese Zahl auch gleich das Volum des Porenraumes in der abgewogenen Menge Koks aus; d. durch Subtraction des Gewichtes 3) von 1) endlich ergibt sich das Gewicht des Wassers, welches durch den Kohlenstoff des Koks, also durch die Porenwandungen verdrängt wird, und da wir auch hier für Gramme Kubikcentimeter setzen können, so erhält man gleich die Grösse des Raumes, welchen der Kokskohlenstoff einnimmt. — Von verschiedenen Stellen einer grösseren Koksprobe werden, um möglichst richtige Durchschnittszahlen zu erhalten, 3 bis 4 cylinderförmige Stücke mit Hilfe von Meissel, Zange und Feile hergestellt. Dieselben werden dann, um allen Kohlenstaub und etwa noch lose anhängende Theilchen zu entfernen, mit einer harten Bürste behandelt und an einem Platindraht, dessen Gewicht, wie auch das Gewicht einer etwa anzuwendenden Zinnkugel ein für allemal in Luft und Wasser festgestellt ist und bei der Berechnung in Abzug gebracht werden muss, erst in der Luft und darauf nach dem Anhauchen im Wasser rasch gewogen. Hierauf werden dieselben an Kupferdrähte befestigt und in einem kupfernen, innen verzinnten und mit Rückflusskühler versehenen Wasserbade von beistehender Form (Fig. 359) unter häufigem Abkühlen durch Einstellen in kaltes Wasser bis zur Gewichtsconstanz (unter Wasser) gekocht. Dann werden die Kokscylinder leicht mit Filtrirpapier, um das herablaufende und oberflächlich anhaftende Wasser zu entfernen, abgetrocknet und schliesslich in der Luft rasch gewogen. Bezügliche Versuche ergaben folgende Resultate (siehe Tabelle S. 1255):

Fig. 359.



1) Stahl und Eisen 1884 S. *513, 594 und 706.

Ofensystem	Kohle von	Wassergehalt Proc.	Asche Proc.	Scheinbares spec. Gewicht	Wirkliches spec. Gewicht	In 100 Volum Koks sind enthalten: Porenraum Kubikcentim.	Kohlenstoffraum Kubikcentim.
Meiler	Flammkohle der Hedwig-Grube	4,17	1,46	1,3636	1,1030	17,9	82,1
ürmann mit Theer- und Ammoniak-Gewinnung	2 Hannibal I. u. 3 Pluto Schacht Wilhelm	0,48	9,50	1,7528	1,2135	28,7	71,3
Coppée	Königin Louisen	0,80	14,85	1,7000	0,9222	44,5	55,5
desgl.	Guido-Grube bei Zabrze	0,308	13,90	1,6838	0,9220	41,6	58,4
Bienenkorb	Königin Louisen	0,05	18,25	1,7295	0,9426	44,6	55,4
Lürmann	Heinitzflötz der Hedwigwunschgrube	0,80	22,4	1,7300	1,0287	35,1	64,9
desgl.	1 Langenbrahm und 3 Hannibal I	1,23	9,80	1,7626	1,1834	32,9	67,1
Dulait-Ofen	Königin Louisen	1,04	6,86	1,6230	0,9651	40,8	59,2
Appolt	Concordiagrube	0,93	4,80	1,5654	0,9197	42,9	57,1
Schaumburg	Hedwigwunschgrube	7,24	21,60	1,6930	1,3261	15,5	84,5
Wintzek	1 Schmiederschacht und 1 Mathildengrube	6,00	6,86	1,6590	1,1000	33,6	66,4
eigenes	Guidogrube	4,78	4,48	1,6377	0,8567	50,0	50,1
Wintzek	1 Mathildenschacht und 1 Aschenborn	0,17	9,96	1,5907	0,8608	49,4	50,6
Bienenkorb	Königin Louisen	1,53	6,94	1,6420	0,9200	43,5	56,5
:to mit Theer- u. Ammoniak-Gewinnung	Zeche Pluto	2,84	7,74	1,8141	0,9661	42,8	57,2
oppée ohne Theer- und Ammoniak-Gewinnung	desgl.	0,14	11,52	1,8380	1,0090	45,7	54,3
Coppée	Königin Louisengrube	0,27	3,78	1,6956	0,9755	45,5	54,5
Appolt	Florentinergrube	0,04	15,78	1,6246	0,8010	48,8	51,2
Sachse	Orzescher Grube	0,44	10,98	1,6384	0,8774	44,9	55,1
Wintzek	Guidogrube	0,25	6,58	1,6900	0,9060	45,8	54,2
Gobiet	Karwinakohle	0,50	11,94	1,6828	0,8747	50,0	50,0
Lürmann	desgl.	0,31	9,48	1,6849	0,9105	45,9	54,1
Riegelöfen	Hedwig-Grube	0,20	13,48	1,6674	0,9039	46,1	53,9
Gasretorte	Zeche Pluto	0,70	4,68	1,6372	0,7355	57,8	42,2
desgl.	Zeche Hugo	0,71	8,28	1,6668	0,9483	46,3	53,7
Lürmann	Hedwigwunschgrube	0,78	9,48	1,6155	0,9547	43,0	57,0
Riegelöfen	desgl.	0,90	7,50	1,6031	0,8845	42,5	57,5
Lürmann	Zeche Louise	0,44	10,5	1,6746	0,9638	43,1	56,9
Sachse	Orzescher Kohle	0,88	13,0	1,5524	0,8850	47,2	52,8
oppéeofen ohne Anwendung von Druck		1,8	9,5	1,770	—	51,3	48,7
ppéeofen mit Anwendung on Druck nach Lürmann		4,6	6,5	1,810	—	49,8	50,2
desgl.		10,75	12,25	1,736	—	45,2	54,8
Otto-Oefen		1,104	4,50	1,775	—	50,3	49,7
desgl.		0,360	6,75	1,811	—	50,2	49,8
desgl.		16,510	4,50	1,736	—	52,6	47,4
Holzkohle	Steyermark	3,10	3,00	1,4015	0,3459	74,5	25,5
desgl.	desgl.	2,68	2,00	1,3368	0,2540	79,7	20,3

Zur sehr schnellen Bestimmung der specifischen Gewichte und ganz besonders auch zur direkten Bestimmung des Poren- und Kokskohlenstoffraumes von Koks u. dgl. werden ferner von dem zu untersuchenden Koks nach bekannten Methoden zwei gute Durchschnittsproben und zwar eine in Gestalt eines feinen Pulvers (Probe I) und eine zweite in Gestalt etwa 10 Millim. im Durchmesser haltender Stückchen (Probe II) dargestellt. Von beiden Proben werden dann genau gleiche Mengen 25 bis 50 Grm. abgewogen und von diesen zunächst die Probe II in einem Becherglase mit Alkohol, Benzol oder Toluol übergossen, auf einem Wasserbade etwa 5 Minuten zum Kochen erhitzt und dann zum raschen Erkalten auf 15° beiseite gestellt. Es werden durch diese Operation die Poren des Koks durch die rasch netzenden Flüssigkeiten ausgefüllt. Das Volumenometer ist dem Schumann'schen Apparat (S. 707) nachgebildet[1]. An ein längliches, nicht zu dünnwandiges Glaskölbchen, welches bis zur Marke etwa 100 Kubikcentim. fasst, ist ein 15 Millim. weites, 100 Kubikcentim. fassendes und in $^1/_5$ Kubikcentim. eingetheiltes Glasrohr angeschmolzen oder auch eingeschliffen. Der Apparat wird bis etwa zur Marke mit der gewünschten Flüssigkeit: Alkohol, Benzol oder Toluol gefüllt und um ein Verdunsten zu vermeiden, mit einem Kork verschlossen. Dann wird derselbe in einen weiteren Glascylinder, in welchem sich Wasser von 15° oder etwas darunter befindet, gestellt und abgelesen. Hierauf wird durch einen weiten Trichter die abgewogene Menge des gepulverten Koks (Probe I) langsam in das Volumenometer geschüttet, der Trichter durch schwaches Anklopfen von den noch hängen gebliebenen Kokstheilchen befreit und der mit dem Korkstopfen geschlossene Apparat einigemal sanft durchgeschüttelt. Hierdurch wird sofort eine vollständige Benetzung und Durchdringung des Kokspulvers durch die vorhandene Flüssigkeit erzielt. Man stellt nun den Apparat in den Kühlcylinder zurück, lässt einige Minuten absitzen, spült durch langsames Neigen die durch das Schütteln im oberen Theile des getheilten Glasrohres hängen gebliebenen Kokstheilchen zurück und liest den jetzigen Stand der Flüssigkeit ab. Aus beiden Ablesungen ergibt sich das Volum, welches der porenfreie Koks, die sogen. Kokssubstanz einnimmt. Dividiren wir nun das Gewicht des angewandten Kokspulvers in Grammen, durch das so ermittelte Volum desselben in Kubikcentimetern, so erhalten wir das specifische Gewicht der Kokssubstanz z. B. angewandt: 25 Grm. Kokspulver, gefunden 13,9 Kubikcentim. Volum; specifisches Gewicht = 25,0 : 13,9 = 1,80. Jetzt schüttelt man die im Becherglase zur Füllung der Poren mit Alkohol u. dgl. aufgekochten und wieder auf 15° erkalteten Koksstückchen (Probe II) in einen passenden Trichter, lässt einige Sekunden die überschüssige Flüssigkeit abtropfen und dann die Koksstückchen langsam in das geneigt gehaltene Volumenometer direkt zu dem Kokspulver gleiten. Man liest ab und erhält durch Abzug der vorletzten Ablesung direkt das Volum, welches

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 166 S. 79.

Koks und Poren einnehmen, und hieraus berechnet sich das eigentliche specifische Gewicht des Koks:

$$\frac{\text{Gewicht des angew. Koks} = 25{,}0\ \text{Grm.}}{\text{Gefundenes Volum in Kubikcent.} = 28{,}75\ \text{Kubikcent.}} = \text{spec. Gew. } 0{,}87.$$

Die Berechnung des Raumes, welchen die Kokssubstanz und die Poren einnehmen, ergibt sich wie folgt:

25 Grm. Koks, in dem die Poren vorher mit Flüssigkeit ausgefüllt sind, also Kokssubstanz + Poren, nehmen einen Raum ein . = 28,75 Kubikcentim.
25 Grm. Kokssubstanz allein nehmen einen Raum ein . = 13,90 „

In 25 Grm. Koks sind demnach enthalten: Porenraum . = 14,85 Kubikcentim.
100 Grm. Koks bestehen somit aus: . . . 55,60 Vol. Kokssubstanz und
59,40 „ Poren und

100 Grm. Koks nehmen einen Raum von 115,00 Kubikcentim. ein.
1 Kubikm. Koks wiegt 869,6 Kilogrm.

Nach C. Reinhardt[1]) würden zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des porenhaltigen Koks mittels einer kurzen Säge mit breitem Blatt regelmässige Stücken hergestellt. Um dieses bequem ausführen zu können, dient der mit Führungsschlitz *b* für die Säge versehene Holzrahmen (Fig. 360 und 361). Das Koksstück wird abgebürstet, gemessen und gewogen. — Um auch unregelmässige Stücke verwenden zu können, werden diese in einem Messcylinder in durch Fuchsin gefärbten Alkohol getaucht. Ein getrocknetes, mittels Zahnbürste vom anhaftenden Staub befreites Stück Koks von nicht über 45 Millim. Durchmesser wird genau gewogen und in einem bedeckten Becherglas mit Alkohol 5 Minuten lang gekocht, worauf man letzteres in kaltes Wasser zum Abkühlen stellt. Inzwischen füllt man mittels eines langen Trichters den Cylinder bis etwas über 0 mit Alkohol und liest nach einiger Zeit ab. Den nunmehr erkalteten Alkohol giesst man ab, fasst das Koksstück mittels einer Zange, lässt es einige Sekunden abtropfen und führt es behutsam in den Alkohol ein. Nach einigen Sekunden wird wieder gewogen.

Fig. 360. Fig. 361.

Wenn bedeutet:

s_0 = spec. Gew. des Koks in Pulverform
s_1 = „ „ „ „ „ Stückform
v_0 = Volumen-Proc. an Porenräume
v_1 = „ „ „ Kokssubstanz,

dann ist:

$$v_1 = (100\, s_1) : s_0$$
$$v_0 = 100 - v_1.$$

1) Stahl und Eisen 1884 S. *521 und 679.

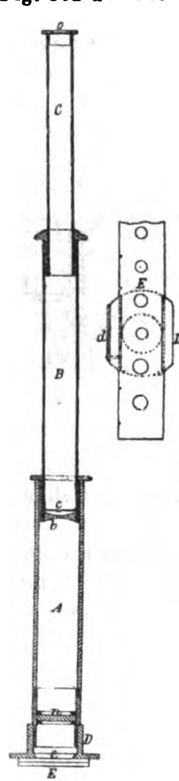
z. B.:
s_1 = 1,001; s_0 = 1,910;
v_1 = (100 . 1,001) : 1,910 = 52,40 Kubikcm. Kokssubstanz in 100 Kubikcm. Koks.
v_0 = 100 — 52,4 = 47,60 Kubikcentim. Porenräume in 100 Kubikcentim. Koks.

s_1 = 0,7710; s_0 = 1,954;
v_1 = 39,45 Vol.-Proc. Kokssubstanz
v_0 = 60,55 Vol.-Proc. Porenräume.

Licht- und Wärmemessung.

L. Simonoff in St. Petersburg (*D. R. P. Nr. 28 213) will die Beleuchtungskraft einer gegebenen Lichtquelle mit Hilfe einer durchsichtigen Glasscheibe, auf welche beliebige Zeichen, Zahlen u. dgl. gedruckt oder photographirt sind, mittels der Veränderung des Lichtes selbst messen. Diese Scheibe *c* (Fig. 362 u. 363) ist in einem Ringe gefasst, welcher in das vordere Ende der Röhre *B* nebst einer biconcaven Linse *b* von 2,5 bis 5 Millim. Brennweite eingeschraubt ist. Auf der Aussenseite der inwendig geschwärzten Röhre *B* befindet sich eine Maasstheilung. In zwei Falzen des Deckels *D* gleiten die mit verschieden grossen Oeffnungen versehenen Blendplatten *E*, welche durch Nasen der Feder *d* festgestellt werden können. In der Ocularöffnung *o* der Röhre *C* lässt sich für Personen, welche gewöhnlich eine Brille tragen, eine geeignete Linse anbringen. Um die Bildplatte *c* auch selbst mit den kleinsten Blenden gleichmässig zu beleuchten, wird in der Oeffnung des Deckels *D* unmittelbar hinter den Platten *E* ein Milchglas *e* und im vorderen Ende des Rohres *A* ein zweites Milchglas *n* angebracht; für sehr schwache Lichtquellen können diese Milchgläser durch matt geschliffenes Glas ersetzt werden. Wenn das Instrument auf eine Lichtquelle (z. B. den Himmel) eingestellt ist, wird die Bildplatte *c* durch die Ocularöffnung *o* beobachtet; man verschiebt dann die Blendplatte *E*, bis man die Zeichen nicht mehr erkennen kann. Prüft man das Licht an einem anderen Tage oder zu einer anderen Stunde, so wird man hierbei in derselben Weise eine andere Oeffnung in der Blende *E* erhalten. Die Durchmesser der beiden Oeffnungen in der Platte *E* geben alsdann das Verhältniss der Stärken der beiden Lichtquellen an. Die Stärke des Lichtes jenseits der Blende *E* kann durch mehr oder weniger starkes Nähern der Bildplatte *c* an die Deckelöffnung mit Hilfe der Maasstheilung auf der Röhre *B* gemessen werden [1]).

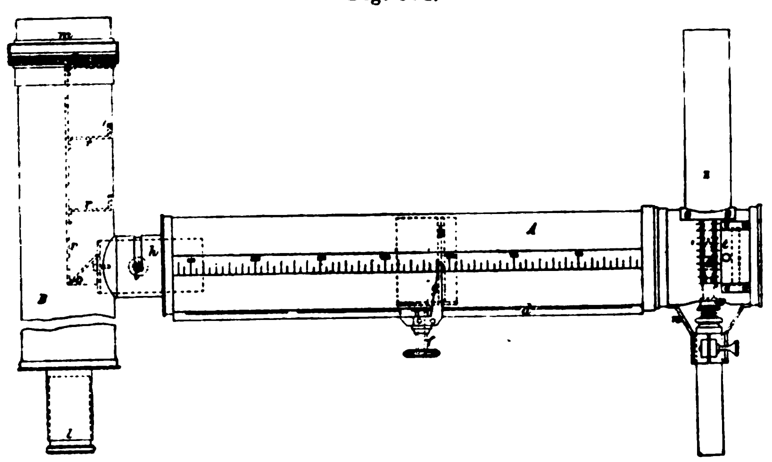
Fig. 362 und 363.



1) Compt. rend. 97 S. 1053.

Bei dem Photometer von Fr. Schmidt und Hänsch in Berlin (*D. R. P. Nr. 26 196) ist die von der zu messenden Lichtquelle beleuchtete Fläche völlig getrennt von der durch die Normalflamme beleuchteten, so dass man die erstere Fläche beliebig zur Lichtquelle einstellen kann. Der Apparat ist somit zur Messung der Helligkeit sowohl des zerstreuten Lichtes, mag dasselbe Tages- oder Lampenlicht sein, als auch einzelner Flammen, elektrischer Lampen u. s. w. geeignet und kann ferner auch als Absorptiometer für Flüssigkeiten, Gläser u. dgl. dienen. In der innen geschwärzten Metallröhre *A* (Fig. 364) ist, wie punktirt angedeutet, die von der Normalflamme *a* beleuchtete Fläche verschiebbar angeordnet. Diese Fläche wird durch eine oder mehrere Glasplatten *b* gebildet, welche je nach dem Zwecke der Messung aus Milchglas oder

Fig. 364.



gefärbtem Glase bestehen. Diese Platten *b* werden in einen Rahmen eingesetzt, dessen Verschiebung innerhalb der Röhre *A* sich mittels eines durch einen Längsschlitz reichenden Knopfes *f*, oder mittels Zahnstangengetriebes *d* bewirken lässt. Die Stellung des Rahmens im Rohre *A* gibt der Zeiger *g* an dem ausserhalb des Rohres angebrachten Maassstabe an. In den Rohransatz *h* fasst ein vom Rohre *B* ausgehender Holzzapfen, welcher durch einen Stift *i* gesichert ist. In dem Rohre *B* ist das Reflexionsprisma *o* angeordnet, dessen eine Fläche normal zur Achse des Rohres *A* steht, so dass man an der Ocularöffnung *l* mit Hilfe des Prismas *o* die Beleuchtung der Glasplatten *b* im Rohre *A* beobachten kann. Dieses Prisma *o* theilt das Gesichtsfeld des Rohres *B* in zwei Hälften, so dass man, an der möglichst scharf zu haltenden linken Kante des Prismas vorbeisehend, die am Ende des Rohres in einen rahmenartig ausgebildeten Kopf *m* einzusetzenden Glasplatten *p* u. s. w. von der Ocularöffnung *l* aus gleichfalls beobachten und dadurch die beiden in den Rohren *A* und *B* befindlichen beleuchteten Flächen vergleichen kann. Hinter

dem Prisma o sind Blenden r angeordnet, welche einen störenden Einfluss der von der rechten Hälfte der Platten p herrührenden Lichtstrahlen vermeiden. Als Vergleichslichtquelle wird eine Benzinkerze (S. 1268) verwendet, da bei einer mit reinem Benzin gespeisten Flamme die Intensität I eine einfache Function der Flammenlänge l ist, nämlich $I = (a + bl)J$, wenn J die Intensität der Flamme bei einer bestimmten Länge (z. B. 2 Centim.) ist. Um die Länge der Flamme bequem messen zu können, ist hinter derselben ein mit Millimeterskala versehener Spiegel angebracht, welcher durch einen mittels Schiebers t zu verschliessenden Spalt im Rohre A beobachtet werden kann. Die Benzinkerze v selbst wird von einem am Rohre A angebrachten Halter w getragen; oberhalb des Rohres A ist an dieser Stelle der Schornstein z angebracht. Das Rohr A selbst ist rechts durch eine Kappe geschlossen, nach deren Entfernung die Flamme angezündet und regulirt werden kann. — Bei der Messung von zerstreutem Licht bedient man sich eines vorher genau untersuchten weissen Schirmes, auf welchen dann der Apparat eingestellt wird. Durch Verschiebung des Rahmens im Rohre A und Regulirung der Flammenhöhe lässt sich nun erreichen, dass die Glasplatten des Rahmens gleich stark erleuchtet erscheinen wie der Schirm und aus der Stellung des Zeigers g und der Flammenlänge kann man dann unter Berücksichtigung der Constanten des Apparates die Helligkeit der zu untersuchenden Fläche berechnen. Bei der Untersuchung von Flammen sind in den Kopfrahmen m natürlich die geeigneten Glasplatten einzusetzen. Hierbei ermöglicht es die Einrichtung des Apparates, denselben unter beliebigem Winkel auf die zu untersuchende Flamme einzustellen, ohne dass es nöthig ist, den Beobachtungsraum zu verdunkeln. Bei allen Beobachtungen ist durch bei b und p eingesetzte, nahezu monochromatische Gläser die Farbe in beiden Hälften des Gesichtsfeldes die gleiche. Der aus der angewendeten Glassorte auf die photometrische Messung hervorgehende, dem Apparate eigenthümliche Einfluss lässt sich durch einen mit der zu messenden Lichtart zu machenden einfachen Vorversuch mittels des Apparates selbst in der Art beseitigen, dass das Resultat unabhängig von der Beschaffenheit des angewendeten farbigen Glases wird. Soll der Apparat als Absorptiometer für Flüssigkeit benutzt werden, so wendet man aus Glasplatten zusammengesetzte Kästchen an, welche, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, in den Rahmen m des Rohres B eingeschoben werden. Statt des Reflexionsprismas o kann man auch einen Spiegel verwenden.

H. Wild[1]) hat sein Photometer verbessert und zu einem Spektrophotometer erweitert.

H. Krüss[2]) berichtet über Normalflammen. Die Versuche mit Münchener Stearinkerzen, Deutschen Vereinsparaffinkerzen und englischen Walrathkerzen ergaben, dass bei der Stearinkerze, deren

1) Annal. d. Physik 118 S. *193; Dingl. polyt. Journ. 252 S. *462.
2) Journ. f. Gasbeleuchtung 1883 S. 213, 511 und 717.

vorschriftsmässige Flammenhöhe 52 Millim. sein soll, am meisten Flammenhöhen zwischen 54 und 56 Millim. vorkommen; eine Flammenhöhe von 52 Millim. kommt weniger als halb so oft vor, dann diejenigen von 54, 55 und 56 Millim. Bei den Paraffinkerzen sind am häufigsten Flammenhöhen von 52, 53 und 54 Millim. aufgetreten, anstatt der vorgeschriebenen von 50 Millim., und bei den Walrathkerzen kommen Flammenhöhen von 47 und 48 Millim. bei weitem häufiger vor als die Normalhöhe von 44,5 Millim. — Es zeigte sich durch diese Versuche, dass in Bezug auf die Constanz der Flammenhöhe die Walrathkerzen den anderen beiden untersuchten Arten bei weitem überlegen waren, sowohl in Bezug auf die Schwankungen bei jeder einzelnen Kerze, als in Bezug auf die Unterschiede zwischen den einzelnen Kerzen aus demselben Materiale, ferner, dass ohne Putzen des Dochtes eine normale Flammenhöhe überhaupt nur sehr schwer zu erreichen ist und dass man diesen Eingriff in den natürlichen Verbrennungsprocess nicht vermeiden kann, wenn man eine Kerze als Normallichtquelle benutzen will. — Versuche mit zwei Erdöl-Rundbrennern ergaben, dass ihre Helligkeit im Verlaufe einer Stunde im Mittel nur um $\pm$ 1/3 Proc. schwankt, so dass solche Brenner als Vergleichslichtquelle zu empfehlen sind. Ein Vergleich derselben mit dem Giroud'schen Einlochbrenner bestätigte die Brauchbarkeit desselben zu Lichtmessungen, da die Helligkeit der Flamme nur um $\pm$ 0,1 Proc. schwankte. Die mittleren Schwankungen in der Helligkeit der Kerzen betrugen:

	Flammenhöhe 44,5 Millim.	Normale Flammenhöhe
Stearinkerzen . . .	0,049 = 5,6 Proc.	0,054 = 5,4 Proc.
Paraffinkerzen . . .	0,039 = 4,3	0,078 = 7,7
Walrathkerzen . . .	0,027 = 3,0	0,027 = 3,0

Die Walrathkerzen ergaben somit die geringsten Schwankungen. Ein Schwanken der Helligkeit einer Kerze von 40 Proc., wie mehrfach angegeben ist, kann höchstens bei ungeputzten Kerzen vorkommen. Wird die Helligkeit der Stearinkerzen = 100 gesetzt, so ist:

	Flammenhöhe 44,5 Millim.			Normale Flammenhöhe	
Nach	Rüdorff	Buhe	Krüss	Schilling	Krüss
Stearinkerzen . .	100	100	100	100	100
Paraffinkerzen . .	107,9	106,4	106,0	88,7	97,6
Walrathkerzen . .	108,7	108,7	104,5	90,7	85,8

Die Helligkeit der Walrathkerzen wurde also verhältnissmässig kleiner gefunden wie von anderen Beobachtern. Die von Krüss benutzte Einheit, der Giroud'sche Einloch-Gasbrenner von 1 Millim. Lochöffnung und 67,5 Millim. Höhe, soll nach Giroud die Helligkeit von 0,1 Carcellampe haben, so dass, da die Walrathkerzen bei 44,5 Millim. Flammenhöhe eine mittlere Helligkeit von 0,89 = 0,089 Carcelbrenner hatten, 11,2 Walrathkerzen = 1 Carcelbrenner wären, während Schilling 9,6, Weber und Rowden 9,66, Sugg und Kirkham 9,6, Le Blanc 9,3 Walrathkerzen für den Werth eines Carcelbrenners fanden. Da die von Krüss beobachteten mittleren Flammenhöhen und der

Materialverbrauch etwas geringer sind als sonst, so scheinen die Walrathkerzen nicht immer dieselbe Beschaffenheit zu haben. Bei allen Normalkerzen ist zwar ein bestimmter stündlicher Verbrauch an Material beim Brennen vorgeschrieben; doch ist dies keineswegs so aufzufassen, dass beim Photometriren dieser Verbrauch eingehalten werden müsse. Von einem solchen regelmässigen Verbrauche kann doch gewiss nur die Rede sein bei freiem ungestörtem Brennen der Kerze; bei ihrer Benutzung zum Photometriren muss sie aber geputzt werden und in diesem Falle wird der Verbrauch vollständig beeinflusst werden durch die Art des Putzens. Es ist somit bei Lichtmessungen die Grösse des Verbrauches vollkommen gleichgültig, wenn nur die vorgeschriebene Flammenhöhe eingehalten wird.

Nach Versuchen von Monnier[1]) ergaben sich für die verschiedenen Normalflammen folgende Verhältnisswerthe:

1 Carcel = 7,5 deutsche Vereinskerzen,
1 „ = 7,5 Bougies d'Etoile,
1 „ = 6,5 Münchener Kerzen,
1 „ = 8,3 englische Kerzen,

somit erheblich verschieden von den Angaben von Krüss.

F. v. Hefner-Alteneck[2]) gibt werthvolle Mittheilungen über Lichteinheiten und die Messung von elektrischem Licht. Bekanntlich nimmt bei Gleichstromlichtern der positive Kohlenstab, welcher stets als der obere genommen wird, die Form einer abgestumpften Spitze an, selbst mit einer geringen Aushöhlung an Stelle der Spitze, während der untere negative Kohlenstab richtig spitz oder wenigstens mit einer stark convexen Kuppe abbrennt. An der unteren Spitze leuchtet nur eine kleine Stelle, während weitaus das meiste Licht von der Innenseite der nach unten gekehrten Aushöhlung der oberen Kohle ausgestrahlt wird und darum ausschliesslich nach abwärts fällt. Das anschaulichste Bild von dieser Erscheinung erhält man durch Einschliessung des Lichtes in eine Kugel aus Milchglas. Der obere Theil der Kugel ist dann verhältnissmässig dunkel, der untere sehr hell, mit Ausnahme des ganz unteren Theiles, wo sich wieder der Schatten des unteren Kohlenstabes bemerkbar macht. Die Grenzen zwischen den Helligkeitszonen liegen aber fast nie wagerecht, sondern mehr oder weniger schief und zwar besonders dann, wenn die Kohlenstäbe nicht ganz gerade sind und darum nicht ganz genau über einander stehen. Man erkennt sofort, dass Messungen des freien Lichtes in wagerechter Richtung, wie sie ehemals allein üblich waren, sehr unsichere Resultate ergeben müssen. Je nachdem man das blosse Licht zufällig von der einen oder anderen Seite aus messen würde, befände man sich schon in der hellen oder noch in der dunklen Zone. Auch bei wagerechter Stellung der Lichtzonen, welche man durch besonders sorgfältige Einstellung der Kohlen herbeiführen könnte,

---

1) Journ. für Gasbeleuchtung 1883 S. 758.

2) Elektrotechn. Zeitschrift 1883 S. 445; 1884 S. 20.

würde man die Helligkeit ungefähr auf der Grenze zwischen beiden messen und Werthe erhalten, aus denen sich nur sehr unsicher auf die praktisch nutzbare Lichtstärke schliessen liesse. Fig. 365 zeigt den kleinen Apparat, mit welchem derartige Messungen bei Siemens und Halske vorgenommen werden. Der Haupttheil desselben ist ein kleiner, an einem gebogenen drehbaren Arme *A* befestigter Spiegel *S*. Der Träger des ganzen Apparates, der Bügel *D*, kann mittels der Schraube *R* an eine elektrische Lampe (von der nur der untere Theil gezeichnet ist) angeklemmt werden. Es geschieht dies so, dass die Verlängerung der Achse, um welche der Arm *A* drehbar ist, durch den Lichtbogen geht. Diese Verlängerung wird auch in die Achse des entfernt stehenden Photometers gebracht, nach welchem also die in der Figur angebrachten Pfeile zeigen. Der Spiegel *S* ist in jeder seiner Lagen gleich weit vom Lichtbogen entfernt und so geneigt, dass er die aus dem Lichtbogen auf seine Mitte auffallenden Strahlen stets unter einem rechten Winkel *(Lpo)* nach dem Photometer reflektirt. Zwischen dem Photometer und dem Lichtbogen befindet sich die Metallscheibe *B*, welche den Durchgang der direkten Lichtstrahlen nach dem Photometer verhindert. Dagegen gelangt der aus dem Spiegelbilde des Lichtbogens hervorgehende Strahlenkegel unbehindert nach dem Photometer. Die Neigung gegen die Horizontale, mit welcher diese Strahlen vom Lichtpunkte ausgesendet werden, entspricht der Neigung des Armes *A*. Dieselbe wird an den Zeiger *z* und einem Gradbogen *C* abgelesen. Das Gegengewicht *G* dient zur Auswichtung des Spiegels und Armes *A*, welcher in jeder seiner Lagen durch geringe Reibung gehalten wird. Um aus den gemessenen Werthen die absoluten zu erhalten, muss man noch den Absorptionscoefficienten des Spiegels feststellen und in Rechnung ziehen. Da bei dem vorbeschriebenen Apparate der Reflexionswinkel stets der nämliche ist, so ist dieser Coefficient auch stets der gleiche und braucht nur für eine Lage des Spiegels bestimmt zu werden. Zu dem Zwecke dreht man den Spiegel nach unten und die Lampe um 90° um die Lothrechte, so dass die Strahlen aus der gleichen Ebene direkt von dem Lichtbogen nach dem Photometer fallen, in welcher sie vor- oder nachher mittels des Spiegels zunächst ebenfalls in wagerechter Ausstrahlung zu messen sind. Die übrigens sehr geringe und auch für jede Stelle des Spiegels sich gleichbleibende Aenderung, welche in Folge der seitlichen Anbringung des Spiegels der Auffallwinkel der Strahlen im Photometer erfährt, wird dabei ebenfalls mitgemessen, also ausgeglichen. In umstehender

Fig. 365.

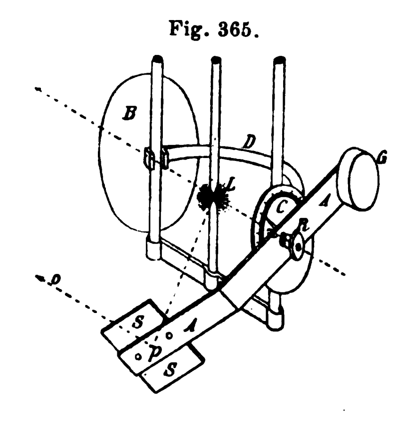
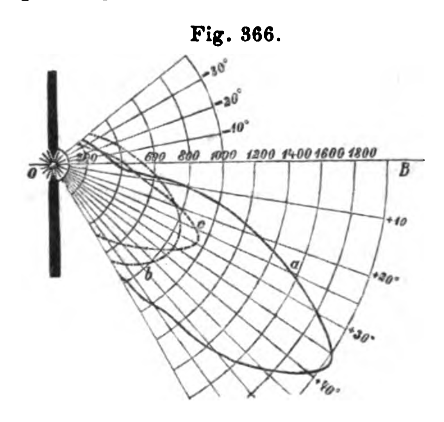


Fig. 366 sind durch die ausgezogene Curve *a* die Lichtstärken graphisch aufgetragen, welche mittels des vorbeschriebenen Apparates gemessen sind und zwar von einem Lichte mit 9,4 Ampère Stromstärke, 45 Volt Spannungsdifferenz an den Kohlenstäben und bei 11 Millim. Dicke der oberen und 9 Millim. der unteren Kohle. Die Linie *OB* bezeichnet die Horizontale, *O* die Lichtquelle. Die Lichtstärken sind von *O* aus auf Linien, welche mit *OB* die gleiche Neigung haben, in welcher sie zur Horizontalen gemessen sind, aufgetragen. Die eingetragenen Werthe sind Mittelwerthe aus vielfachen Messungen, wie man überhaupt bei elektrischen Lichtmessungen sich nie mit einmaligen Beobachtungen begnügen darf, ja sogar eine reiche Erfahrung machen muss, um nicht mitunter recht groben Täuschungen ausgesetzt zu sein. Man erkennt sofort aus dem Verlaufe dieser Curve, dass bei ihr das Maximum der Lichtwirkung unter einem Winkel von etwa 37° gegen die Horizontale auftritt. Dasselbe ist über 6mal grösser als die Ausstrahlung in der Horizontalen. Es wird ferner klar, dass es nicht leicht ist, eine einfache Zahl für die praktisch nutzbar werdende Lichtstärke anzugeben. Wenn aber schon die Angabe der Lichtstärke von nackten Gleichstromlichtern schwierig ist, so wird bei thatsächlichem Gebrauche der Lichter die Frage noch mehr verwickelt durch die Einschliessung derselben in durchscheinende Glasgloben oder Laternen. Diese werden aber allgemein angewendet, weniger um das Blenden des Lichtes zu vermeiden, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern hauptsächlich weil ohne dieselben alle unteren Theile der Lampe, jede Laternenspeiche, ja sogar Ungleichmässigkeiten im durchsichtigen Glase, von dessen Verwendung zum Schutze der Lichter man doch nicht absehen dürfte, sehr hässliche scharfe Schlagschatten werfen. Bei Lichtern von gleichmässiger Ausstrahlung wird durch durchscheinende Globen oder Laternen das Licht gleichmässig um gewisse Procentsätze geschwächt, je nach der verwendeten Glassorte. Diese betragen bei mattirtem und bei Alabasterglas etwa 15, bei Opalglas über 20 und bei Milchglas über 30 Proc., bei schlechten Sorten, welche man eben nicht verwenden darf, bis 60 Proc. und mehr. Es wird durch eine Kugel aus trübem Glase jeder direkt von dem Lichtbogen nach einem fernen Punkte fallende Strahl viel mehr geschwächt, als wie seiner thatsächlichen Beleuchtung entspricht, weil eben jeder Punkt der Umgebung auch von den übrigen Theilen der Glocke erhellt wird, welche so zu sagen an ihrer ganzen Oberfläche selbstleuchtend wird. Daraus folgt aber unmittelbar, dass

Fig. 366.



bei ungleicher Ausstrahlung in der Richtung der stärksten Strahlen eine weit grössere Schwächung der Beleuchtung durch trübe Globen bewirkt wird, als in der Richtung der schwachen Strahlen, ja dass in letzterer sogar eine Verstärkung des Lichtes eintreten kann, weil die vorher dunkleren Stellen der Umgebung nunmehr von den hell beschienenen Stellen der Glaskugel mitbeleuchtet werden. Die Ungleichheiten der Beleuchtung werden also theilweise ausgeglichen auf Kosten der Maxima. Es genügt demnach wieder zur Beantwortung der oft gestellten Frage, um wieviel Procent eine Laterne von bestimmter Glassorte die Beleuchtung vermindert, durchaus nicht die Angabe eines Procentsatzes, welchen man nur einmal in einer Richtung oder mit gleichmässigem Lichte gemessen hat.

Es wurden nun genaue Versuche mit einem grösseren Spiegelapparate (vgl. Fig. 365) ausgeführt, dessen Drehachse durch die Mitte des Spiegels geht und in die Photometerachse gebracht wird, während die elektrische Lampe mit der Laterne sich so mit dem Spiegel drehen lässt, als ob der Lichtbogen an einem mit einer Neigung von 45⁰ aus der Mitte der Spiegelfläche und senkrecht zur Drehachse hervorstehenden Arme befestigt wäre. Die mit dieser Vorrichtung festgestellte Curve *c* (vgl. Fig. 366) entspricht einer Laterne aus matt geschliffenem Glase, die Curve *b* einer Kugel aus einer neuen, in sich aber nur sehr wenig trüben Glassorte. Das elektrische Licht ist für alle Curven das gleiche. Man erkennt sofort die grosse Verminderung des Maximums, welche bei der Mattglaslaterne, der besten in dieser Hinsicht, über 50 Proc. beträgt. Man erkennt ferner aus dem Verlaufe der Curven die bereits erwähnte Erscheinung, dass an den Stellen der schwächsten Beleuchtung durch die Globen die Lichtstärke etwas erhöht wird. Für Globen aus Alabaster- und anderem Glase treten die Unterschiede noch mehr hervor. Es betrug das Maximum: für das freie Licht (Curve *a*), eintretend bei 35⁰ Neigung, 1976 Normalkerzen; für die Mattglaslaterne (Curve *c*) bei 30⁰ Neigung 941 Normalkerzen; für die Kugel (Curve *b*) bei 30⁰ Neigung 864 Normalkerzen und für eine sogen. Alabaster-Glaskugel bei 35⁰ Neigung 652 Normalkerzen. Die letztere Glassorte ist neben dem matt geschliffenen Glase bis jetzt am meisten in Anwendung. Obige Zahlen beweisen, dass eine zweckmässigere und vortheilhaftere Abblendung des Lichtes als die bis jetzt vorhandenen sehr wünschenswerth wäre. Man ersieht auch aus den Curven, wie wenig ein über den Lampen angebrachter Reflector nutzen kann. Denn es fällt ohnedem nur der kleinste Theil des Lichtes in die Höhe, der Reflector würde auch noch viel absorbiren und der erzielte höchst unbedeutende Erfolg in keinem Verhältnisse zu den Unbequemlichkeiten und den Kosten eines Reflectors stehen. — Es ist noch anzuführen, dass wegen der geschilderten Verschiedenheit der Lichtmessungen man zur Charakteristik des Lichtes besser die Stromstärke in Ampère angibt, womit dem Abnehmer freilich nicht viel gedient ist. Siemens u. Halske führen häufig die Lichtstärke unter 25 bis 30⁰ Neigung und mit Angabe der Laternenglassorte an.

Diese entspricht einerseits zwar nicht dem Maximum der Leuchtkraft, aber doch in vielen Fällen der Neigung, in welcher das Licht wirklich benutzt wird. Die Curven der Wechselstromlichter, mit und ohne trübe Glocke gemessen, sind dagegen ungefähr concentrische Kreise, mit Ausnahme natürlich ihres obersten und untersten Verlaufes. Die Lichtstärke, nach allen Richtungen ausgestrahlt, würde, bei ungefähr gleichem Kraftaufwande in den Maschinen, der wagerecht gemessenen beim Gleichstromlichte nahekommen. In der vermehrten Ausstrahlung der Gleichstromlichter nach unten, d. h. dahin, wo die Beleuchtung praktisch fast allein in Betracht kommt, sowie in dem geringen Umfange der Gleichstrommaschinen liegt zweifellos ein grosser Vorzug, durch welchen man zur Empfehlung solcher Anlagen genöthigt wird. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die Wechselstrommaschinen viel sicherer im Betriebe sind als die Gleichstrommaschinen, da die Gleichstromlichter viel gleichmässigeren Gang der Betriebsmaschine, verständigere Wartung, sorgfältigere Regulirung der Lampen und genauer gearbeitete Kohlenstäbe erfordern, um mit der gleichen Sicherheit und Gleichmässigkeit zu brennen wie die Wechselstromlichter. — Beim Bunsen'schen Photometer ist der Fettfleck des Papierschirmes eine wesentliche Unterstützung für die bei elektrischen Lichtmessungen, des Farbenunterschiedes wegen, recht schwierige Beobachtung. Damit man beide Papierflächen gleichzeitig sehen kann, wurden bei der jetzt allgemein gebräuchlichen Form bekanntlich zwei Spiegel angebracht, durch welche man die beiden beleuchteten Papierflächen scheinbar in seinem spitzen Winkel zu einander stehend erblickt. Dieselben erscheinen aber getrennt durch einen breiten Schatten oder vielmehr der Spiegelbilder derjenigen Schatten, welche die Spiegel selbst auf den Papierschirm beiderseitig werfen. Bei der in Figur 367 dargestellten Anordnung ist dieser Uebelstand vermieden, indem statt der beiden Spiegel hinter dem Papierschirme ein ziemlich flaches, gleichseitiges Prisma *nml* vor den Schirm gebracht ist, durch welches man die beiden Flächen mit dem Fettflecke unter dem Winkel $p_1 m p_2$ und dicht an einander strahlend erblickt. — Bezüglich der von Schwendler vorgeschlagenen Lichteinheit weiss man heute, wo man durch die Glühlichtbeleuchtung grössere Erfahrung in diesem Vorgange hat, genau, dass diese Einheit in vorgeschlagener Form gänzlich unzuverlässig wäre. Aber auch bezüglich der zeitgemässen Erweiterung dieses Vorschlages dahin, dass eine Glühlampe als Einheit zu wählen sei, hat sich auch durch die seitherige Erfahrung nur bestätigt, dass eine Glühlampe wohl zur Schaffung von constanten Lichtquellen bei Messungen, nicht aber als Norm für eine Lichteinheit benutzbar sei. Die kleinsten Aenderungen in der Fadendicke u. a. wirken zu empfindlich auf die Lichtstärke.

Fig. 367.

Bei Siemens u. Halske wird schon lange und mit recht gutem Erfolge eine Erdölflamme mit Rundbrenner als Vergleichslicht benutzt.

Eine gute Erdöllampe brennt, wenn einige Zeit nach dem Anzünden verstrichen ist, recht gleichmässig. Kleine Schwankungen in der Lichtstärke zeigen sich durch Verkürzung oder Verlängerung der Flamme an. Hält man diese durch geringes Verstellen des Dochtes während der Dauer einer Messungsreihe auf gleicher Höhe, welche man nach einer eingeätzten Marke oder kleinen Skala an dem Cylinder einstellt, so erhält man ein constanteres Vergleichslicht als mit anderen weniger einfachen Einrichtungen. Zu bemerken ist noch, dass die Flamme einer Erdöllampe gleichmässiger brennt, wenn die Lampe nicht auf ihre grösste Leuchtkraft beansprucht wird. — Bezügliche Versuche ergaben, dass auch bei Verwendung verschiedener im Handel vorkommender Erdölsorten ein gleichmässiges Licht erhalten wurde. Auch eine kleine Benzinlampe ergab übereinstimmende Resultate, wenn nur die Höhe der Flamme eingehalten wurde. Weitere Versuche führten aber zur Aufstellung folgender Lichteinheit: Dieselbe ist die Leuchtkraft einer frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 Millim. innerem, 8,2 Millim. äusserem Durchmesser und 25 Millim. frei stehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 Millim. von dem Rande des Dochtröhrchens bis zur Flammenspitze und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen.

Eine dieser Vorschrift entsprechende Lampe zeigen Fig. 368 u. 369 S. 1268. Die Flammenhöhe ist bezeichnet durch die Visirlinie über den beiden kleinen Schneiden *a* und *b*, in welche Linie die Flammenspitze durch Drehen an der Dochtschraube *S* genauestens eingestellt wird. Der Docht ist gebildet aus einem Strange von sogen. Lunten- oder Dochtgarn, einem groben, sehr weichen Baumwollvorgespinnste, welches unter dieser Bezeichnung im Handel überall zu haben ist. Die einzelnen Fäden, etwa 15 bis 20 an der Zahl, werden ohne weitere Verflechtung oder Umstrickung zu einem Strange parallel zusammengelegt, bis zu einem Gesammtdurchmesser, welcher sich noch leicht bis zu dem Durchmesser des Dochtröhrchens (8 Millim.) zusammendrücken lässt. In die Lampe eingeführt, hat der Docht nur die Bedingungen zu erfüllen, dass er das Dochtröhrchen ganz und sicher ausfüllt und dass er den Brennstoff im Ueberschusse über die verbrennende Menge empor zu saugen im Stande ist. Aus diesem Grunde darf er nicht zu stark in das Dochtröhrchen eingepresst sein. Die letztgenannten beiden Bedingungen sind für die innere Eigenschaft des Dochtes allein maassgebend. Sie lassen einen ziemlich weiten Spielraum, innerhalb dessen die Beschaffenheit des Dochtes ganz gleichgültig ist, zu. — Die Menge des in der Lampe enthaltenen Brennstoffes ist gleichgültig, so lange nur der Docht mit allen seinen Fäden noch gut in dieselbe eintaucht. Das Dochtröhrchen ist aus Neusilberblech hergestellt und bloss in die Lampe gut passend eingesteckt, so dass man es sowohl herumdrehen, als auch auswechseln kann für den Fall einer Beschädigung. Beim Einsetzen desselben ist nur zu beachten, dass es fest unten auf dem betreffenden Ansatze aufsteht, weil

sonst das Flammenmaass unrichtig zeigen würde. Das Gewicht des im Ganzen 35 Millim. langen Dochtröhrchens beträgt 0,76 Grm. — Die Leuchtkraft der Flamme ist nur normal, wenn sie frei brennt, also ohne Benutzung eines Glascylinders. Da dieselbe durch jede Zugluft aber leicht beeinflusst wird, so ist für Fälle, wo diese nicht zu vermeiden ist, die Anwendung eines Glascylinders vorgesehen. Derselbe soll aus weissestem Glase hergestellt sein und die in der Zeichnung ersichtliche Stellung und die eingeschriebenen Abmessungen haben. Das Aufsetzen

Fig. 368.

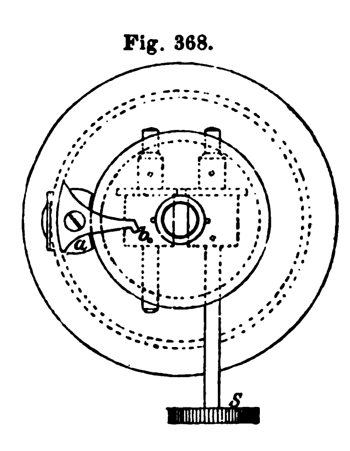
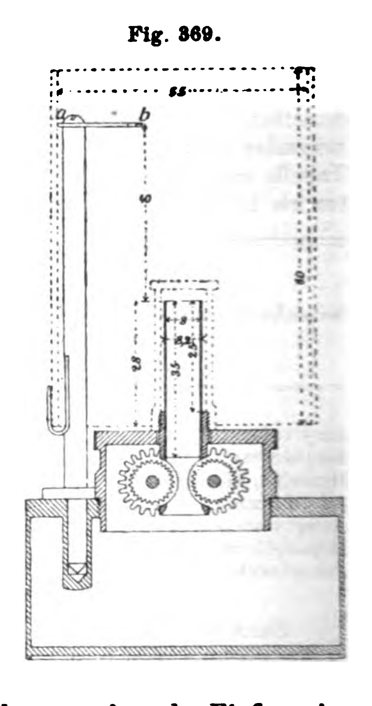


Fig. 369.



des Glascylinders verringert zunächst die Flammenhöhe ein wenig. Bringt man dieselbe wieder auf die normale Höhe, so erhält man eine ungefähr um 2 Proc. geringere Leuchtkraft als von der freien Normalflamme, welche Zahl auch annähernd dem Absorptionscoefficienten des Cylinders entspricht. Man hat diese Zahl dann in Rechnung zu bringen. Uebrigens wird man gut thun, den Einfluss eines jeden Glascylinders einmal durch Versuche festzustellen, was leicht durch Vergleich der Leuchtkraft der Normalflamme mit und ohne Cylinder gegen eine beliebige, während der Dauer des Versuches vollkommen ruhig brennende Flamme geschehen kann. Für genaueste Einstellung der Flammenhöhe soll die Lampe nicht nur absolut zugfrei, sondern auch vor jeder Erschütterung geschützt aufgestellt sein. Selbst die in einem Gebäude vorkommenden Erschütterungen zeigen sich an der Flamme durch ein geringes Auf- und Abtanzen ihrer Spitze. Es sei noch erwähnt, dass das Lampengefäss aus Messing hergestellt, aussen geschwärzt und innen verzinnt ist. Die G r ö s s e d e r in Rede stehenden L i c h t e i n h e i t, verglichen mit einer bisher bestehenden, ist gleich der Leuchtkraft einer englischen oder Spermaceti-, sogen. Normalkerze, bei 44 Millim. Flammen-

höhe. Da dies jedoch ein ziemlich unbestimmter Begriff ist und auch wegen der Veränderlichkeit der Fabrikation der Kerzen es ein nutzloses Bemühen wäre, eine für alle Zeit gültige Mittelbestimmung derselben herbeiführen zu wollen, so kann man genau genommen nur sagen, dass die Leuchtkraft der neuen Normalflamme bei den angeführten abgerundeten Abmessungen (5fache Höhe von dem 8 Millimeter betragenden Durchmesser der Grundfläche) jedenfalls ungefähr in die Mitte der für die Normalkerze angegebenen oder etwa noch zu findenden Leuchtwerthe fällt. Als Benennung für die im vorigen Absatze definirte Lichteinheit dürfte Kerzen-Normalbrenner wenigstens aus praktischen Rücksichten zu empfehlen sein. — Es wurden nun in der gleichen Lampe und bei gleicher Flammenhöhe verschiedene Brennstoffe geprüft. Einige derselben wurden wegen ihrer Dickflüssigkeit, Benzol und Amylen ihrer russenden Flamme wegen verworfen. Andere ergaben die in folgender Tabelle zusammengestellten Mittelwerthe, wobei die einzelnen Messungen nur bis 1,6 Proc. schwankten:

Benennung der Stoffe	Formel	Gewichtstheile Kohlenstoff	Siedepunkt	Leuchtkraft	1 Grm. verbrennt in Sekunden	In 100 Sekunden verbrennen Kohlenstoff
		Proc.	Grad			Grm.
Amylvalerat . . .	$C_{10}H_{20}O_2$	69,7	195	1,03	430	0,162
Amylacetat . . .	$C_7H_{14}O_2$	64,6	138	1,00	388	0,166
Derselbe, käuflich .	—	—	—	1,00	—	—
Amylformiat . . .	$C_6H_{12}O_2$	62,1	122	1,01	372	0,163
Isobutylacetat . .	$C_6H_{12}O_2$	62,1	116	0,99	373	0,163
Isobutylformiat . .	$C_5H_{10}O_2$	58,8	98	0,97	355	0,166
Aethylacetat . . .	$C_4H_8O_2$	54,5	75	0,24	212	0,258

Zunächst ist die fast gleiche Leuchtkraft der Flammen einzelner Stoffe bei gleicher Flammenhöhe erkennbar. Da die Stoffe auch gut in der Lampe brennen, so könnte das vorgeschriebene Amylacetat auch wohl durch einzelne der anderen Stoffe ersetzt werden. Das Amylacetat wurde lediglich deshalb in die Definition für die Normale eingeführt, weil es unter gleich gut brauchbaren Stoffen leicht rein darstellbar, am billigsten und sehr verbreitet ist. Dasselbe wird bekanntlich in ausgedehntem Maasse unter dem Namen Birnöl zum Parfümiren von Wein und Konditorwaaren verwendet. Die Formiate schienen die Messingtheile der Lampe ein wenig anzugreifen. Das Aethylacetat unterschied sich von den anderen Stoffen auffällig durch eine blaue Flamme mit leuchtender Spitze. Das auch sehr bekannte Amylvalerat zu wählen, schien nicht räthlich wegen des hohen Siedepunktes, der eine zu starke Erhitzung des Dochtröhrchens und Dochtes befürchten lässt. Es zeigt sich ferner, dass der Verbrauch der einzelnen Stoffe bei der Verbrennung mit gleich grosser Flamme und nahezu gleicher Leuchtkraft verschieden

ist; doch sind die Mengen des in gleichen Zeiten dabei verbrennenden Kohlenstoffes wieder annähernd dieselben. Bei Einstellung der Flamme auf gleiche Brennhöhe bleibt sogar bei Anwendung verschiedener Brennstoffe — abgesehen vom Aethylacetat — die Leuchtkraft fast constant. Bei Einstellung der Flamme auf gleichmässigen Verbrauch an Brennstoff würde man dagegen ganz verschiedene Lichtstärken erhalten. Voraussichtlich würde sich das bei der Carcellampe und den Kerzen beobachtete schwächere Leuchten mit kürzerer Flamme beseitigen lassen, wenn man die Flammenhöhe auf eine gleichbleibende Brennhöhe einstellen könnte.

Ueber Lichteinheiten nach den Beschlüssen der Pariser Conferenz berichtet Werner Siemens[1]). Die Conferenz hat als Einheit des weissen Lichtes diejenige Lichtmenge angenommen, welche von 1 Quadratcentim. geschmolzenem reinem Platin bei der Erstarrungstemperatur ausgestrahlt wird. Als Einheit farbigen Lichtes gilt die Menge gleichfarbigen Lichtes, welche in diesem weissen Lichte enthalten ist. Diese Feststellung der Lichteinheit erregte im Schosse der Conferenz selbst grosse Bedenken. Es wurde eingewendet, dass das vom schmelzenden Platin ausgehende Licht dem Sonnen- und elektrischen Lichte gegenüber noch nicht weiss zu nennen sei, dass es bisher keine sichere Methode gäbe, die festgestellte Einheit des farbigen Lichtes aus der als Einheit angenommenen weissen Lichtmenge in zur Messung geeigneter Form wirklich zur Erscheinung zu bringen, dass die Mittel zum Schmelzen des Platins, ohne es durch Kohle, Silicium oder andere Stoffe zu verunreinigen, noch sehr unvollkommen und schwer in Anwendung zu bringen wären und dass es endlich schwer wäre, genaue Lichtmessungen mit einer geschmolzenen Platinmasse wirklich auszuführen. Siemens schlug aus diesen Gründen der Conferenz vor, einstweilen als praktisch brauchbare Lichteinheit die kleine Normallampe anzunehmen, welche F. v. Hefner-Alteneck construirt hat. Wenn diese Lampe auch ein ziemlich farbiges Licht besitzt und, wie alles Flammenlicht, Störungen ausgesetzt ist, so gibt sie doch im Vergleiche mit den bisher gebräuchlichen Lichtmassen sehr zuverlässige Zahlenwerthe, ist sehr bequem in der Anwendung und könnte daher in ähnlicher Weise wie die Quecksilbereinheit als Ausgangspunkt und als einstweiliges Maass bis zur erfolgten Lösung der Aufgabe einer rationelleren Lichteinheit dienen. Von englischer Seite wurde dagegen die durch eine bestimmte elektrische Arbeitsgrösse in einem Kohlenfaden (Swan-Lampe) hervorgerufene Lichtmenge als Einheit vorgeschlagen. Keiner dieser Vorschläge fand aber den Beifall der Conferenz und zwar die v. Hefner'sche Lampe aus den schon angeführten Gründen und die elektrische Glühlampe nicht wegen der Abhängigkeit der bei gleicher Temperatur des Kohlenfadens von demselben ausgestrahlten Lichtmenge von der Molekularbeschaffenheit der Oberfläche des Kohlenfadens. Die Platineinheit wurde daher

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1884 S. 244.

schliesslich als verhältnissmässig zuverlässigste von der Conferenz anerkannt und als gesetzliche Lichteinheit angenommen.

Um diese Einheit zur Erscheinung zu bringen, hat nun Siemens eine kleine Lampe construirt, welche zwar eigentlich nicht der von der Conferenz gegebenen Bestimmung entspricht, da das Licht bei derselben nicht von im Erstarren begriffenem geschmolzenem Platin, sondern von im Schmelzen begriffenem ausgeht. Ob beim reinen Platin eine in Betracht kommende Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelz- und Erstarrungspunkte besteht, ist noch unbekannt. Sollte ein solcher Unterschied wirklich festgestellt werden, so müssten die Angaben dieser Lampe durch einen zu ermittelnden Coëfficienten berichtigt werden, um die gesetzliche Lichteinheit zu geben. Die Lampe beruht auf dem Schmelzen eines sehr dünnen, 5 bis 6 Millim. breiten Platinbleches durch einen dasselbe durchlaufenden elektrischen Strom. Das Platinblech p (Fig. 370 und 371) ist in einen kleinen Metallkasten, welcher bei s auf dem bei c drehbaren Sockel befestigt ist, eingeschlossen, in dessen einer schmalen Wand sich eine nach innen kegelförmig verjüngte Oeffnung befindet, deren kleinster Querschnitt möglichst genau 0,1 Quadratcent. Inhalt hat. Dicht hinter diesem Loche befindet sich das Platinblech, welches dessen Ränder nach allen Seiten überragt. Wird nun dieses Platinblech durch Verbindung einiger galvanischen Zellen mit den Klemmschrauben k_1 und k_2 zum Glühen gebracht, so ist die durch das Loch ausstrahlende Licht-

Fig. 370.

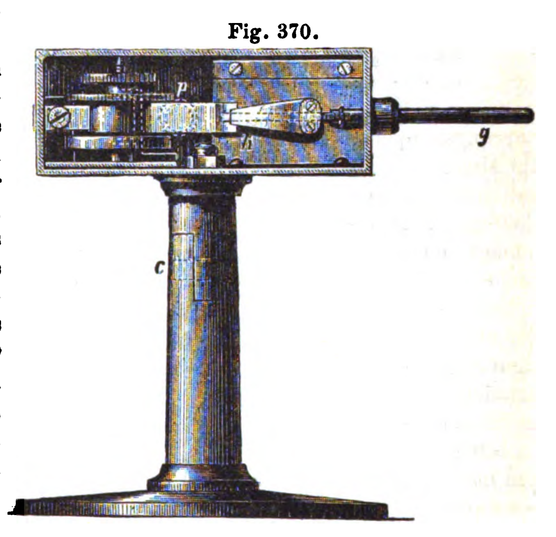
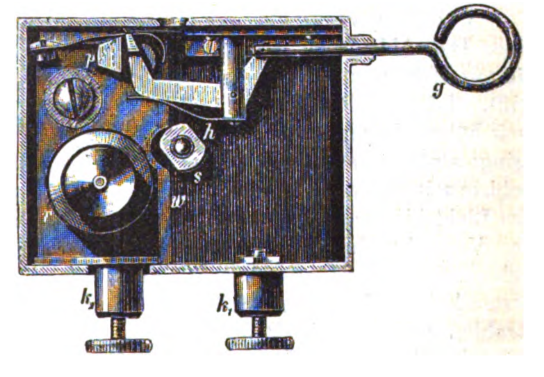


Fig. 371.



menge genau so gross, als wenn der Sitz der Lichtausstrahlung sich in der Fläche der Oeffnung selbst befände. Wenn man nun die Batterie mit einer Einrichtung versehen hat, welche gestattet, die Stromstärke sehr langsam zu vergrössern, so hat man Zeit, das Photometer fortwährend in der Gleichgewichtslage zu erhalten, bis das Platin schmilzt und plötzlich Dunkelheit eintritt. Das vom Loche kurz vor diesem Augenblicke ausgestrahlte Licht ist dann genau 0,1 der von der Conferenz angenommenen Einheit für weisses Licht. Ein kleiner, im Gehäuse der Lampe angebrachter Zangenmechanismus *h* ermöglicht es, durch eine einfache Hin- und Zurückschiebung eines Griffes *g* ein neues Stück des auf eine Rolle *r* aufgewickelten und durch Glimmerscheibe *w* vom Kästchen isolirten Platinbleches anstatt des geschmolzenen einzuschalten, vor das Loch zu bringen und so den Versuch ohne Zeitverlust beliebig oft zu wiederholen. — Die von der Conferenz aufgestellte Lichteinheit wird daher durch diesen Apparat praktisch brauchbar und ist dann in der That das zuverlässigste und zweckmässigste Lichtmaass, welches wir gegenwärtig aufstellen können. Wie weit man diesen Apparat zu Lichtmessungen mit Vortheil direkt verwenden kann, wird sich erst im praktischen Gebrauche herausstellen. Wahrscheinlich werden die Elektriker in der Regel vorziehen, Glühlampen zu ihren Messungen zu verwenden, welche von Zeit zu Zeit mittels des Platin-Lichtmessers zu vergleichen sind. In ähnlicher Weise werden die Gastechniker wohl in der Regel vorziehen, die v. Hefner'sche Normallampe zu benutzen, welche für dieselben den Vorzug hat, dass ihre Lichtfarbe der der Gasflammen nahe steht und dass sie denselben lichtschwächenden Einflüssen unterworfen ist wie diese. Die bis jetzt mit dieser Lampe ausgeführten vergleichenden Messungen, zu denen aber noch kein reines Platin verwendet werden konnte, ergaben für eine v. Hefner'sche Lampe 0,7 Normaleinheit und eine Normalkerze von 40 Millim. Flammenhöhe. Es ist aber wahrscheinlich, dass die Messungen etwas kleiner ausfallen werden, wenn chemisch reines Platin zur Verwendung kommt.

Violle[1]) verwendet zur Herstellung der Platinlichteinheit einen Deville'schen Platinschmelzofen aus Kalk, durch dessen Deckel die mit Hilfe von Leuchtgas hergestellte Knallgasflamme auf das Platin trifft. Ist alles Platin geschmolzen, so besitzt die flüssige Masse eine weit höhere Temperatur als dem Schmelzpunkt (1775°) entspricht; man bringt alsdann das flüssige Metall hinter oder unter einen doppelwandigen Schirm mit einer Oeffnung von bestimmtem Querschnitt, durch welche das Licht hindurchfallen kann. Damit die Oeffnung sich nicht während des Versuches in Folge der starken Wärmestrahlung ändert, ist der Schirm (aus Platin oder Kupfer) doppelwandig und wird durch einen Strom kalten Wassers gekühlt. Die durch die Oeffnung gehenden Lichtstrahlen werden auf den Photometerschirm geworfen. — Fig. 372 (S. 1273) zeigt den Apparat nach der Construction von Deleuil in Paris für die

1) Compt. rend. 99 S. 1032; vgl. Centralbl. f. Elektrotechn. 1884 S. 808.

Vergleichung der Carcellampe mit der Platinlichteinheit. Die Carcellampe *C* kann auf einem Schlitten vor dem Schirm *E* des Foucault'schen Photometers bewegt werden. Die von den beiden Lichtquellen kommenden Strahlen sind durch den Schirm *K* getrennt. Der Apparat für die Herstellung der Platinlichteinheit befindet sich auf der linken Seite. *F* ist der Deville'sche Schmelzofen, dessen Deckel von der Vorderseite zurückgeschoben ist, um die Oberfläche des geschmolzenen Metalles frei zu machen. *D* ist der mit Wasser gekühlte Deckel, *A*

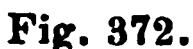
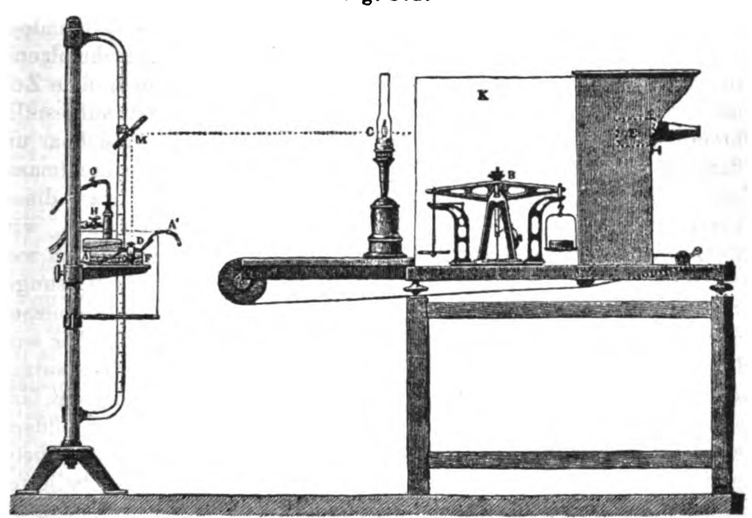


Fig. 372.



und A_1 der Wasser-Zu- und Abfluss. Das Löthrohr ist mit dem Sauerstoffgasometer und dem Behälter für Leuchtgas durch die Leitungen *O* und *H* verbunden. Der ganze Schmelzapparat ruht auf einem Tischchen, welches senkrecht bewegt und mittels der Schraube *g* festgestellt werden kann. Der Spiegel *M* reflectirt die von dem Deckel durchgelassenen Strahlen nach dem Schirm des Photometers. Gestattet die Art der zu vergleichenden Lichtquelle, z. B. ein Glühlämpchen, jede beliebige Aufstellung, so bringt man am zweckmässigsten die Photometerscheibe direkt vertikal über der Platinwanne an; ist dies, wie gewöhnlich, nicht angänglich, so müssen die vom Metallbade ausgehenden Lichtstrahlen durch einen Spiegel oder durch ein Prisma horizontal abgelenkt werden, wie es die Fig. 372 zeigt. Der Absorptionscoëfficient des Spiegels oder des Prismas muss in diesem Fall selbstverständlich mit in Rechnung gezogen werden. Ist die erste Einstellung erfolgt und fallen die Lichtstrahlen beider zu vergleichender Lichtquellen auf den Schirm des Photometers, so stellt man je nach der Art des Photometers durch Verschieben des Schirmes oder der einen Lichtquelle gleiche Beleuchtung

her. Diese Gleichheit erhält sich jedoch nicht lange, denn das geschmolzene Metall kühlt sich ab und die Lichtstrahlung nimmt sehr rasch ab. Die Intensitätscurve fällt zunächst steil ab, verflacht sich allmählich, wenn sich die Temperatur des Metalls dem Erstarrungspunkt nähert und verläuft so lange horizontal, bis die geschmolzene Masse erstarrt ist; nachdem dies eingetreten, nimmt die Temperatur und die Lichtstrahlung abermals rasch ab bis die vollständige Erkaltung eingetreten. Die Messung muss während der Periode der constanten Temperatur und Lichtstrahlung vorgenommen werden. Violle gibt folgende Zusammenstellung über die Beziehungen der gebräuchlichen Lichtmaasse:

	Platin-einheit	Carcel	Französische Stearinkerze	Deutsche Vereinskerze	Englische Kerze
Platineinheit	1	2,08	16,1	16,4	18,5
Carcel	0,481	1	7,75	7,89	8,91
Französ. Stearinkerze .	0,062	0,130	1	1,02	1,15
Deutsche Vereinskerze .	0,061	0,127	0,984	1	1,13
Englische Kerze . . .	0,054	0,112	0,870	0,886	1

Nach L. Weber[1]) soll bei Lichtmessungen ermittelt werden, entweder wie viel Normalkerzen an die Stelle der zu prüfenden Lichtquelle gesetzt werden müssten, um eine beleuchtete Fläche in beiden Fällen gleich hell erscheinen zu lassen; es würde dies als die auf Flächenhelligkeit begründete Bestimmung zu bezeichnen sein. Oder es soll ermittelt werden, wie viel Normalkerzen an die Stelle der zu prüfenden Lichtquelle gesetzt werden müssten, um irgend welche Objekte, wie Schriftzeichen, Liniensysteme u. dgl., in beiden Fällen gleich deutlich wahrnehmbar zu machen. Dies würde als die Bestimmung der Beleuchtungskraft oder als die auf Sehschärfe begründete Methode zu bezeichnen sein. Beide Wege schliessen also physiologische Umstände ein, welche ihrer Natur nach nicht ohne weiteres durch physikalische Messungen beseitigt werden können, und die auf beiden Wegen gewonnenen Ergebnisse sind abhängig von der normalen Beschaffenheit des beobachtenden Auges.

Aus den von O. Schumann[2]) ausführlich mitgetheilten Versuchen ergibt sich zunächst die bemerkenswerthe Thatsache, dass der Widerstand einer gut glühenden Lampe etwa halb so gross als im kalten Zustande. Die sonstigen Endzahlen sind im Auszuge in der Tabelle (S. 1275) zusammengestellt. In derselben bedeuten die Zahlen unter „Relative Intensitäten", wie viel mal mehr Licht der betreffenden Farbe im elektrischen Lichte enthalten ist als in dem von der Benzinkerze ausgestrahlten Lichte, wenn jedesmal Grün ($\lambda = 557$) gleich hell gemacht wird, so dass die Zahlen unter Roth Ausdrücke für die Farbenzusammensetzung der betreffenden Lichtquelle darstellen. Je kleiner diese Zahlen werden, um so bläulicher wird die Farbe des elektrischen Glühlichtes im Vergleiche mit der des Benzinlichtes. Für Sonnenlicht würde

1) Elektrotechn. Zeitschrift 1884 S. *166; Dingl. polyt. Journ. 254 S. *124.
2) Elektrotechn. Zeitschrift 1884 S. *220.

Anzahl der Bunsen	Ampère	Volt	Ohm	Beob. Intensität λ = 656	Relative Intensitäten. Grün = 1. Roth 676	Gelb 615	Blau 487	Indigo 464	Violett 429
				Swan'sche Glühlampe.					
0	—	—	65,4	—	—	—	—	—	—
15	0,627	23,79	37,9	0,17	1,55	1,31	—	—	—
20	0,850	30,48	35,9	1,14	1,10	1,06	0,89	—	—
25	1,028	34,87	33,9	2,72	0,95	1,03	1,06	—	—
30	1,146	39,13	34,1	4,86	0,92	1,02	1,08	—	—
33	1,251	42,30	33,8	8,24	0,87	0,97	1,14	—	—
33	1,188	40,43	34,0	—	0,90	1,02	1,12	—	—
35	1,244	41,81	33,6	8,49	0,85	0,97	1,14	1,22	—
38	1,336	43,88	32,8	10,6	0,80	0,94	1,14	1,22	1,30
40	1,398	45,23	32,3	15,3	0,75	0,90	1,15	1,24	1,34
				Kleine Edison'sche Glühlampe.					
0	—	—	121,3	—	—	—	—	—	—
15	0,3275	28,25	86,26	—	—	—	—	—	—
20	0,4645	34,38	74,01	0,098	2,13	1,36	—	—	—
25	0,5988	41,86	69,74	0,746	1,27	1,16	0,82	—	—
30	0,7499	48,24	64,33	2,25	0,92	1,04	1,25	1,43	—
35	0,8784	55,07	62,55	5,18	0,78	0,90	1,23	1,37	1,42
40	1,1031	62,08	60,17	9,89	0,77	0,92	1,29	1,57	1,78
45	1,1187	70,06	59,05	20,1	0,75	0,88	1,44	2,00	2,25

dieses Verhältniss 0,22 werden. Es erreicht also das elektrische Glühlicht niemals die Farbe des Sonnenlichtes. Dieselben erscheinen vielmehr sämmtlich roth gegen dasselbe. Zum Beweise, dass diese Thatsache auch noch bestehen bleibt, wenn sich die Glühlampe in ihrer höchsten Glut befindet, d. h. in dem Zustande kurz vor dem Zerspringen des Fadens, führt Schumann noch folgende Zahlen für kleine Edison'sche Glühlampen an:

Anzahl der Bunsen	Arbeit Volt-Ampère	Roth / Grün	Indigo / Grün
41	82	0,73	1,70
42	86	0,69	1,78
43	92	0,66	2,12
44	94	0,63	2,43
45	97	0,62	2,63
48	111	0,60	2,91
50	118	0,59	2,94
52	120	0,58	3,38

Bei 54 Bunsen zerriss der Kohlenfaden. Der kleinste Werth, welchen das Verhältniss Roth : Grün annimmt, ist mithin immer noch das 2,5fache des Sonnenlichtes. Für eine hellbrennende Erdöllampe (Doppelflachbrenner) wird Roth : Grün gleich 0,76. Es würde also die Farbe des Glühlichtes, sobald es sich in einem solchen Zustande des Glühens befindet, dass die Lampen voll ausgenutzt und doch nicht überanstrengt werden, gleich der einer gut brennenden Erdöllampe zu setzen sein. Dasselbe Ergebniss findet man bei Betrachtung der Zahlen Indigo : Grün.

Für die Sonne ist dieses Verhältniss 4,35 und für Erdöl 1,24. Es nimmt also bei der elektrischen Lampe kurz vor dem Verbrennen derselben das Indigo und Violett bedeutend an Stärke zu, erreicht aber doch nicht das Sonnenlicht; dagegen überwiegt es den Gehalt des Indigo und Violett im Erdöllichte. Für praktisch angewendete Helligkeiten dagegen ist der Unterschied im Blau und Violett mit obiger Erdöllampe sehr klein, so dass auch für diese Farben die sehr nahe Gleichheit der Farben beider Lichter angenommen werden darf. Gaslicht im gewöhnlichen Brenner würde dagegen erheblich röther erscheinen.

O. E. Meyer[1]) gibt folgende Verhältnisszahlen über die Farbe des elektrischen und Gaslichtes:

	Glühlampe / Sonne	Gaslicht / Sonne	Bogenlicht / Sonne
Roth	1,48	4,07	2,09
Gelb	1,00	1,00	1,00
Grün	0,62	0,43	0,99
Blaugrün	0,29	—	—
Blau	0,21	0,23	0,87
Violett	0,17	0,15	1,03
Aeusserstes Violett	—	—	1,21

Alle drei Lichter sind im Verhältniss zur Sonne röthlichgelb; das Glühlampenlicht steht zwischen Gas- und Bogenlicht, es enthält weniger Roth als ersteres und weniger Violett als letzteres. —

Guichard u. Comp.[2]) beschreiben eine Zeigerbewegung für Metallthermometer mit einer aus mehreren Metallen hergestellten Spirale, auf welche nur verwiesen werden mag, da derartige Apparate sehr unzuverlässig sind.

Um an Metallthermometern den Einfluss der wechselnden Temperatur der Umgebung auszugleichen, verwenden Gebr. Richard in Paris (*D. R. P. Nr. 26 758) einen Compensator, welcher aus einem zweiten, dem ersten ähnlichen elastischen Theile, also einem Rohre oder einer Kapsel besteht, so dass die Bewegung, welche derselbe in Folge äusserer Temperaturschwankungen macht, die des ersten Theiles aufhebt. — Beim Pyrometer von Treméschini[3]) wird die Ausdehnung eines dünnen Platinbleches auf einen Zeiger übermittelt.

R. Fuess in Berlin (*D. R. P. Nr. 26 606) füllt bei seinem Quecksilber-Maximum- und Minimumthermometer das eigentliche Thermometergefäss mit Quecksilber und schliesst an dieses eine durch die ganze Länge des Capillarrohres sich erstreckende, nur durch einen kurzen, zum Fortbewegen der Zeiger dienenden Quecksilberfaden unterbrochene Alkoholsäule an. Da die eigentliche thermometrische Substanz hier Quecksilber ist, so laufen die beiden Skalen eines

1) Centralbl. f. Elektrotechn. 1883 S. 458.
2) Rev. industr. 1884 S. 161.
3) Portefeuill économ. 9 S. 64; Dingl. polyt. Journ. 254 S. *158.

solchen Instrumentes, im Gegensatze zu denen von Six'schen Thermometern und deren Verbesserungen, in gleich grossen Abständen fort. Wählt man deshalb hier ein gerades Capillarrohr und gibt dem in die Alkoholsäule eingeschalteten Quecksilberfaden die Länge einer gewissen Anzahl, z. B. 10 solcher Skalenabstände, so fallen die Striche der einen Skala genau in die Verlängerung von Strichen der anderen Skala, obwohl die letzteren anders beziffert sind. Ausserdem erlaubt diese Einrichtung, derartige Thermometer als Einschlussthermometer zu gestalten. Das Gefäss *A* (Fig. 373) eines solchen Thermometers ist gegabelt, um eine grössere Empfindlichkeit zu erzielen; die Capillarröhre *B* ist mit Alkohol gefüllt und läuft oben in eine Erweiterung aus, welche etwas Luft enthält. Der Quecksilberfaden *c*, welcher von dem Quecksilberfaden des Gefässes durch die untere Alkoholsäule getrennt ist, deren Länge etwas grösser genommen wird, als die Endpunkte der Temperaturen von einander entfernt sind, stösst die Marke *n* für die Mindesttemperaturen nach unten und die Marke *x* für die Höchsttemperaturen nach oben; *c* hat die Länge von 10 Skalengraden. Die Striche der Skalen sind sowohl hinter dem sehr dünnen Capillarrohre, als auch zu beiden Seiten desselben sichtbar und verlaufen in ununterbrochenem Zuge; die eine Seite der Skala gilt für die geringsten, die andere für die höchsten Temperaturen. Die Bezifferungen der beiden Skalen sind um 10° gegen einander verschoben.

Fig. 373.

Nach G. A. Schulze in Berlin (D. R. P. Nr. 25 975) wird der untere Theil der Thermometerhülse in das an seinem unteren Ende zugeblasene Gasrohr *A* (Fig. 374) mit starker Wandung gesteckt. Diese Schutzhülle wird bei *a* mit Asbest verstopft und in der Messingfassung *D* durch die Gummipackung *V* dampfdicht gegen den oberen Theil der Thermometerhülse abgeschlossen.

Beim Thermometer von Alt, Eberhardt u. Jäger in Ilmenau (D. R. P. Nr. 28 214) werden zwei Gefässe mit zwei Röhren angewendet, wovon das eine Röhrchen für eine Skala mit Theilung in ganze Grade, das andere für eine Skala mit Theilung in Zehntel oder andere Grade dient. Die Gefässe *g* und g^1 (Fig. 375) sind jedes mit einem Röhrchen *r* und r^1 verbunden und liegen entweder über einander oder in rechtwinkliger Biegung zu einander. Die Füllungen der Gefässe können aus gleichem oder verschiedenem Material bestehen. Auch können die Gefässe parallel zu einander und die Skalen neben oder hinter einander (Vorder- und Rückseite des Instrumentes) angeordnet sein.

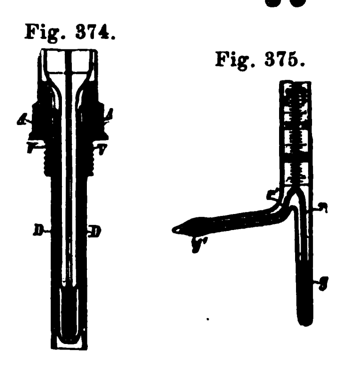


Fig. 374. Fig. 375.

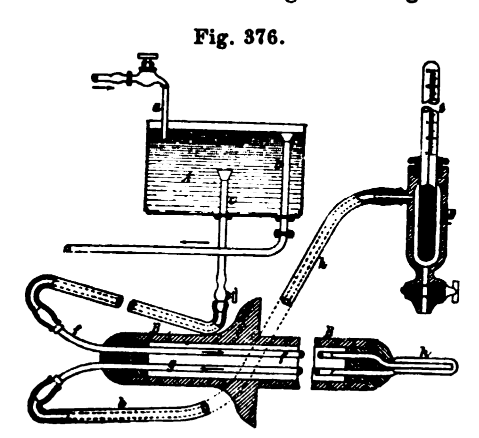
Nach J. M. Crafts[1]) wird die bekannte Erhöhung des Nullpunktes an neuen Thermometern nicht durch den Luftdruck, sondern durch Ausgleich der Spannungen im Glase der Thermometerkugel veranlasst, da mit Luft gefüllte Thermometer dieses Verhalten ebenso zeigen als luftleere. Man soll daher die Thermometer vor der Theilung längere Zeit hindurch auf eine möglichst hohe Temperatur erhitzen. Zur Vergleichung höherer Grade wird Naphtalin (Siedepunkt 218,1°) und Benzophenon (Siedepunkt 306,1°) empfohlen. Um bei Bestimmung höherer Siedepunkte eine hinreichende Dampfsäule zu erhalten, kann man das Kochgefäss mit Ausnahme der Bodenfläche mit einer Gypshülle versehen.

H. F. Wiebe[2]) bestätigt die Angaben Weber's (S. 628), dass die Depression bei Quecksilberthermometern am grössten ist, deren Glas etwa gleiche Mengen Kali und Natron enthalten, dass man daher ein Kali- oder ein Natronglas nehmen soll, nicht aber Gemische.

Luftthermometer wurden von P. Schoop in Biebrich (D. R. P. Nr. 20 345), F. Krupp in Essen (D. R. P. Nr. 24 624) u. A.[3]) angegeben.

Bei dem Pyrometer von A. und E. Boulier in Paris (*D. R. P. Nr. 25 280 u. 26 919) wird ein Wasserbehälter *A* (Fig. 376) durch Rohr *a* und Ueberlauf *b* gleichmässig mit Wasser gefüllt erhalten. Das Abflussrohr *c* ist durch einen Schlauch mit dem Rohre *f* verbunden, so dass das Wasser durch den Metallbehälter *h*, das Rohr *g* und den Schlauch *k* zu dem Behälter *D* fliesst. Zum Einstellen des Thermometers *t* wird das Wasser im Behälter *A* auf 0° abgekühlt. Ist so der Nullpunkt festgestellt, so wird der von einer Schutzhülle *B* umgebene Theil des Apparates auf 100° erwärmt und hiernach das Thermometer getheilt. Die verschiedenen Röhren und Leitungen, sowie die Kammer des Indicators *D* sind entsprechend mit Wärme schlecht leitendem Materiale umhüllt, um ein Ausstrahlen der Wärme zu verhüten. Selbstredend tritt eine andere Skaleneintheilung ein, sobald die Strömung des Wassers eine veränderte wird, d. h. wenn sich die Höhe des Wasserstandes über

Fig. 376.



1) Americ. Chem. Journ. 1884 S. 307.
2) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1884 S. 403.
3) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *413.

dem Ausflusse c ändert. Um ein selbstthätiges Verzeichnen der erreichten Hitzegrade zu erzielen, wird hinter der Quecksilbersäule eine Walze angebracht, welche mit stark lichtempfindlichem Jodsilberpapiere bespannt ist und sich mittels eines Uhrwerkes innerhalb 24 Stunden einmal um ihre Achse dreht. Diese Walze steht aufrecht und ist mit einem für Licht undurchlässigen Mantel umgeben, welcher direkt hinter der Quecksilbersäule mit einem Schlitze durch seine ganze Länge hindurch versehen ist. Die Lichtstrahlen fallen nun, durch die Quecksilbersäule gehemmt oder nicht gehemmt, durch den Schlitz auf den lichtempfindlichen Cylinder und verzeichnen auf diesem eine Curve, welche dem wechselnden Thermometerstande entspricht. — Ch. Lauth[1]) lobt diesen Apparat. (Dass auf diese Weise einigermaassen genaue Resultate erzielt werden, muss Referent bestreiten. Uebrigens ist dieses Pyrometer gegen das von K. Möller (J. 1882. 480) wohl kaum als neu zu bezeichnen.)

Nach Versuchen von L. Troost[2]) ist Silber bei etwa 800° ebenso durchlässig für Sauerstoff wie Platin und Eisen für Wasserstoff; auf 1 Quadratm. Oberfläche gingen stündlich 1,7 Liter Sauerstoff durch Silberblech. Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff diffundiren nur sehr wenig. Luftpyrometer mit Silberbehälter sind daher unzulässig.

Ozokerit, Paraffin, Wachs und Stearin.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes und der Atomigkeit höherer Fettalkohole wird die Probe nach C. Hell[3]) mit Natronkalk erhitzt und die Menge des nach folgender Zersetzungsgleichung entwickelten Wasserstoffes gemessen: $R.CH_2OH + NaOH = R.COOR + 2H_2$. — H. Stürcke hat mit Benutzung dieses Verfahrens die Bestandtheile des Carnaubawachses untersucht. Dasselbe bildete eine harte, spröde, amorphe, strohgelbe Masse, welche bei 83 bis 83,5° schmolz. Das Wachs wurde verseift, ausgesalzen, getrocknet, die trockene Masse mit Petroleumäther fractionirt ausgezogen. Ausser einem bei 59° schmelzenden Kohlenwasserstoffe wurden 3 Alkohole und 3 Säuren isolirt: Ein Alkohol $C_{26}H_{53}.CH_2OH$ vom Schmelzpunkte 76°, ferner Myricylalkohol $C_{29}H_{59}.CH_2OH$ vom Schmelzpunkte 85,5°, aus welchem die Melissinsäure $C_{29}H_{50}.COOH$ vom Schmelzpunkte 90° dargestellt wurde, sowie ein zweisäueriger Alkohol $C_{23}H_{46}(CH_2.OH)_2$ vom Schmelzpunkte 103,5 bis 103,8°; aus diesem Alkohole wurde die Säure $C_{23}H_{46}(CO_2H)_2$ vom Schmelzpunkte 102,5° erhalten. Eine Säure $C_{23}H_{47}.COOH$ vom Schmelzpunkte 72,5°, isomer mit der Lignocerinsäure, dann eine Säure $C_{26}H_{53}.COOH$ vom Schmelzpunkte 79°, identisch oder

1) Annal. industr. 1883 (2) S. 314; 1884 (2) S. 599; Dingl. polyt. Journ. 254 S. *159.
2) Compt. rend. 98 S. 1427.
3) Liebig's Annal. 223 S. 269 und 283.

isomer mit der Cerotinsäure, schliesslich eine Säure $C_{19}H_{38}.CH_2OH.COOH$, eine Oxysäure bezieh. ihr Lacton, $C_{19}H_{38}CH_2.O.CO$ vom Schmelzpunkte 103,5°; daraus wurde die Dicarbonsäure $C_{19}H_{38}(COOH)_2$ vom Schmelzpunkte 90° dargestellt.

F. Nafzger[1]) untersuchte die Säure des Bienenwachses. Die Einheitlichkeit der Cerotinsäure, welche schon von Heintz bezweifelt, durch die Untersuchungen Schalfejew's auf's Neue unwahrscheinlich geworden war, ist durch die Unmöglichkeit, mittels Fällung und Umkrystallisiren die erhaltene Säure zu zerlegen, festgestellt. Aus den zahlreichen Fällungsversuchen, die zur Darstellung einer vollständig reinen Säure unternommen wurden, ergibt sich, dass im Bienenwachs die Cerotinsäure vom Schmelzpunkt 78° in freiem Zustand vorhanden ist. Die Vermuthung, die von Hell und Hermanns im Buchenholztheerparaffin aufgefundene Lignocerinsäure sei identisch mit der Cerotinsäure des Bienenwachses, ist unrichtig. Hinsichtlich der Zusammensetzung der Cerotinsäure lassen die Analysen die Wahl zwischen der Formel $C_{26}H_{52}O_2$ und der bisherigen $C_{27}H_{54}O_2$, so dass zur Entscheidung noch weitere Versuche erforderlich sind. Bienenwachs enthält ferner freie Melissinsäure. Eine Säure von der Zusammensetzung $C_{34}H_{68}O_2$, welche Schalfejew erhalten haben wollte, war nicht nachzuweisen; dagegen haben die Untersuchungen das Vorhandensein einer Säure vom Schmelzpunkt 75 bis 76° wahrscheinlich gemacht. Ausser Palmitinsäure scheint keine andere Fettsäure in dem veresterten Theil des Bienenwachses, dem sogenannten Myricin, enthalten zu sein, dagegen ist das Vorhandensein einer Oelsäure nachgewiesen, welche als der Träger der specifischen Eigenschaften des Wachses, so namentlich des Geruchs, angesehen werden darf.

H. Perutz[2]) bespricht die Darstellung des gebleichten Erdwachses.

Die zum Entfärben des Paraffins verwendeten Rückstände von der Blutlaugensalzfabrikation, Knochenkohle u. dgl. halten erhebliche Mengen von Paraffin zurück. Wernecke in Gerstewitz (*D. R. P. Nr. 27 333) verwendet nun zur Wiedergewinnung dieses Paraffins zwei mit einander verbundene Gefässe[3]).

Damit beim Bleichen von Ozokerit sich dasselbe durch zu hohes Erwärmen nicht dunkel färbt, wird es nach Ch. O. Chemin in Paris (D. R. P. Nr. 27 316) in Wasser geschmolzen, dessen Temperatur nicht über 70° steigt; schon bei 75° soll eine dunklere Färbung eintreten. Das von den niederfallenden Unreinigkeiten abgegossene Ozokerit wird in eine Retorte gefüllt, dann fügt man mittels eines Siebes gleichmässig vertheilt und allmählich 5 bis 15 Proc. Schwefelblüthe hinzu. Die Heizung der Retorte und die Einführung des überhitzten Dampfes geschieht auf die in Stearinfabriken übliche Weise. Bei ununterbrochener

1) Liebig's Annal. 224 S. 225.
2) Seifenfabr. 1884 S. 268.
3) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *412.

Destillation soll ein gelbes, beim Erkalten krystallisirendes Produkt erhalten werden. Der Schwefel soll hierbei theils mechanisch, theils chemisch wirken. Chemin hebt hervor, dass die bleichende Wirkung des Schwefels ausbleibt oder wenigstens in nur geringem Maasse eintritt, wenn das zu bleichende Ozokerit einmal auf eine höhere Temperatur, als 75°, erhitzt worden ist, woher es auch kommt, dass das vorliegende Verfahren bei manchen im Handel vorkommenden Ozokeritsorten versagt, was eben lediglich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass diese Sorten früher über die angegebene Temperaturgrenze erhitzt waren. Das Destillationsprodukt wird, wie bei der Stearinfabrikation, in Formen gegossen, die gegossenen Kuchen werden warm gepresst, wobei die Platten der Presse auf einer Temperatur von 35 bis 50° gehalten werden. Diese Pressung entfernt den grössten Theil der in der Masse enthaltenen Oele und der bei niedriger Temperatur schmelzenden Kohlenwasserstoffe. Das erzielte Produkt wird im Wasserbade bei einer Temperatur von 35 bis 70° geschmolzen und dann 20 Proc. Amylalkohol beigesetzt. Das Ganze wird durch ein Rührwerk gehörig verrührt und dann in Formen gegossen und erkalten lassen. Die erzielten Kuchen werden einer zweiten Pressung in einer gewöhnlichen hydraulischen Presse unterworfen, dann von Neuem geschmolzen und 4 Stunden lang tüchtig mit Knochenkohle verrührt. Alsdann filtrirt man über Knochenkohle und erhält nunmehr eine vollständig weisse, harte, klingende Waare mit einem Ertrage von 79 bis 80 Proc. der rohen Masse. — Um ein Produkt herzustellen, welches man an Stelle des Wachses zum Wichsen der Möbel, Parquetböden, Ledergeschirre u. s. w. verwenden kann, setzt man dem geschmolzenen Ozokerit je nach der Natur des zu erzielenden Produktes 3 bis 20 Proc. Schwefelblüthen zu und mengt dazu noch 10 bis 100 Proc. Harz, Paraffin, gewöhnliches Wachs oder sonstige in Kohlenwasserstoffen lösliche Wachsarten bei. Weisse oder hellgelbe Wachsersatzmasse erhält man, wenn man das in der vorbeschriebenen Weise gebleichte Ozokerit mit Harz, Wachs u. s. w. in den angegebenen Verhältnissen mischt. Die Ersatzmittel sollen nach Chemin „Cires Parisiennes“ genannt werden.

Die Maschine zur Herstellung von Kerzen von Field[1]) bietet keine nennenswerthen Verbesserungen.

Zum Schwarzfärben von Kerzenmaterial wird Paraffin, Ceresin, Vaselin, Wallrath, Stearin, Wachs u. dgl. geschmolzen und dann nach Zusatz von $^1/_5$ bis $^1/_4$ seines Gewichtes fein zerschnittener orientalischer Anakardien (Semecarpus Anacardium, L.) auf 100 bis 220° erhitzt. Danach wird die Feuerquelle entfernt, die Mischung bis auf 100 bis 90° erkalten gelassen und durch ein Tuch gegeben. Die Temperatur des Erhitzens hat sich nach dem Verhalten der einzelnen zu färbenden Stoffe gegen höhere Temperaturen zu richten. So z. B. ist bei Paraffin und Stearin eine Temperatur von 200 bis 220° erforderlich,

1) The Engineer 58 S. *476.

bei Wachs darf dieselbe 120° nicht übersteigen. Die Mengenverhältnisse der zu färbenden Stoffe und des Färbemittels können wechseln, ebenso bei jeder einzelnen Substanz die Höhe der Temperatur, wodurch verschiedene Farbentöne (blauschwarz, tiefschwarz, matt oder glänzend) erzielt werden. An Stelle der orientalischen Anakardien können auch die occidentalischen Anakardien (Anacardium occidentale, L.) benutzt werden, indess sind die ersteren den letzteren vorzuziehen [1]).

Erdöl.

H. Poetsch und M. Weitz in Aschersleben (*D. R. P. Nr. 27 573 u. 30 005) wollen die Trennung des Wassers von Erdöl und anderen Oelen durch Gefrierenlassen bewirken. Das so von Wasser getrennte Roherdöl lässt man in Kästen auf — 25° erkalten, wodurch das Petroleum angeblich fest wird, während die von ihm bisher mittels Rectification getrennten leichten Kohlenwasserstoffe, wie Petroleumäther u. dgl., vollständig dünnflüssig bleiben und abgelassen werden können.

Nach L. Roth in Brooklyn (D. R. P. Nr. 28 982 und 29 554) sollen dadurch Mineralöle in eine trockene, nicht durchschlagende Masse verwandelt werden, dass man in denselben eine Fettsäure löst, dann etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zusetzt und nun mit Wasser mischt, in welchem vorher etwa 2 Proc. eines Alkalis gelöst wurden. War das Wasser auf etwa 35° erwärmt, so soll das Oel nach dem Erkalten eine auf dem Wasser schwimmende feste Scheibe bilden. Bei Verwendung von rohem Erdöl enthält die untere Schicht derselben die mechanischen Bemengungen; die mittlere Schicht wird von den im rohen Erdöle enthaltenen schweren Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, gebildet und ist von weissgrauer Farbe; die oberste röthlichbraune Schicht enthält die leichteren Kohlenwasserstoffe, welche eigentlich zu Leuchtzwecken verarbeitet werden. Man kann daher, wie Roth meint, die Schichten ganz leicht nach Wunsch trennen und die mittlere und obere Schicht gemeinschaftlich oder jede für sich verwenden. Man soll auf diese Weise die schweren Kohlenwasserstoffe von den leichteren trennen und somit die fractionirte Destillation ersparen können.

Nach A. André in Paris (*D. R. P. Nr. 27 797) erhält man bei der Verarbeitung der Mineralölrückstände von der Leuchtölfabrikation eine grössere Ausbeute an Schmieröl, wenn man dieselben nicht destillirt, sondern mit Schwefelsäure behandelt und dann in eine Schleuder fliessen lässt [2]).

E. Valenta [3]) beschreibt die Untersuchung der Mineralöle auf Harzöl. Selbst raffinirte Harzöle oxydiren sich leicht an der Luft. Durch länger andauerndes Behandeln der Harzöle bei höherer

1) Chem. Zeit. 1884 S. 468.
2) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 253 S. *504 und *460.
3) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 418.

Temperatur mit gewissen Reagentien, unter denen besonders die alkalischen Erden eine bedeutende Rolle spielen, können diese Oele sogar in eine Art Firniss umgewandelt werden, dem ein ziemlich bedeutendes Trocknungsvermögen zukommt. Geringe Zusätze der so behandelten Oele zu Mineralölen bewirken ein Zähflüssigwerden der letzteren, was unter Umständen erwünscht ist und zuweilen neben dem Preis, als Grund für den häufig vorkommenden Harzölgehalt der Mineralöle gelten mag. Zur Nachweisung dieser Verfälschung eignet sich nun Eisessig:

Löslichkeitsverhältnisse der Mineralöle. Dichte des Eisessigs bei 15° = 1,0562.

Nr.	Name des Mineralöles	Dichte bei 15°	100 Grm. Eisessig lösen bei 50° Oel	10 Kubikcent. Eisessig lösen bei 50° Oel	Anmerkungen
			Grm.	Grm.	
1	Lubricatingoil . .	0,9090	5,7648	0,6089	Hellgelbes klares, stark fluorescirendes Oel. Fast geruchlos.
2	Desgleichen . . .	0,9090	5,7789	0,6104	
3	Maschinenöl (gelb) .	0,9139	5,7333	0,6056	Dunkelorange, geruchlos, stark fluorescirend, klar.
4	Spindelöl (gelb) . .	0,9109	4,7778	0,5046	Lichtgelb gefärbt, stark fluorescirend, geruchlos.
5	Schweres Mineralöl, dünnflüssig . .	0,9090	4,2810	0,4522	Oele hellgelb bis orangegelb gefärbt, fluorescirend, vollkommen neutral und geruchlos.
6	Leichtes Mineralöl, dünnflüssig . .	0,8880	4,7009	0,4965	
7	Fettes Mineralöl, dickflüssig . . .	0,9070	2,6729	0,2823	
8	Grünöl	0,9105	6,4988	0,6849	Schwarzbraun, undurchsichtig, etwas theerartig riechend.
9	Blauöl	0,9016	6,0170	0,6342	Dunkel braunroth, undurchsichtig, stark fluorescirend, riecht theerartig.
10	Vulkanöl	0,9259	3,3451	0,3525	Fast schwarzbraun, undurchsichtig, leicht flüssig, theerartig riechend, stark fluorescirend.

2 Kubikcentim. des zu prüfenden Oeles werden mit 10 Kubikcentim. Eisessig versetzt und nun in einem mit einem Korke schwach verschlossenen Proberöhrchen 5 Minuten im Wasserbade unter Umschütteln erwärmt. Hierauf wird durch ein leicht angefeuchtetes Filter bei derselben Temperatur abfiltrirt und der mittlere Theil des Filtrates aufgefangen. Eine gewogene Menge dieser Lösung wird hierauf mit einer auf den angewendeten Eisessig gestellten Natronlauge titrirt und das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Eisessigs berechnet. Der Gewichtsunterschied zwischen Lösung und Eisessig ergibt den Oelgehalt der ersteren. Die untersuchten Harzöle zeigten gegenüber den Mineralölen ein bedeutend grösseres Löslichkeitsvermögen. Unter den angegebenen Umständen lösten 10 Kubikcentim. Eisessig 1,78 bis 2,0 Grm. Oel. Versuche haben jedoch ergeben, dass die Löslichkeit mit der Zunahme des Gehaltes an Harzöl im betreffenden Mineralöle durchaus nicht gleichförmig wächst,

weshalb sich die Methode zur quantitativen Bestimmung des Harzölgehaltes solcher Mischungen nicht gut verwenden lässt. Die Prüfung auf optischem Wege gibt, da die Harzöle sämmtlich die Polarisationsebene drehen, während die Mineralöle optisch inactiv sind, ein vorzügliches Kennzeichen für die Reinheit eines Mineralöles ab. Bei Prüfung von stark gefärbten Oelen empfiehlt es sich, die betreffenden Oele vorher mit Blutlaugensatz zu behandeln und nach dem Filtriren mit optisch inactiven Lösungsmitteln entsprechend zu verdünnen. Die meisten Harzöle drehen die Polarisationsebene sehr stark (30 bis 40° bei 100 Millim. Rohrlänge). Es liegt daher im Bereiche der Möglichkeit, selbst bei stark gefärbten Oelen, welche eine bedeutende Verdünnung erfordern, noch günstige Ergebnisse zu erzielen. — 1 Grm. Mineralöl absorbirt selten mehr als 140 Milligrm., Harzöl aber 480 Milligrm. Jod (S. 1174).

Nach E. Leybold's Nachf. in Köln (*D. R. P. Nr. 25 185) liegt eine wesentliche Ursache der unsicheren Resultate, welche die bisherigen Erdölproben ergeben, darin, dass die Entzündung des Gemisches aus Erdöldämpfen und Luft eintritt, wenn in Folge der langsamen Diffusion der Erdöldämpfe nach oben eine Zone explosionsfähigen Gemisches bis zur Zündflamme aufgestiegen ist. In Folge dessen hängt die Temperatur, bei welcher das Gasgemisch verpufft, von der Entfernung der Zündvorrichtung über der Oeloberfläche und von der mehr oder weniger raschen Erhitzung ab. Um diese Unsicherheiten zu vermeiden, wird der Prüfungsapparat mit einer Rührvorrichtung *c* (Fig. 377 und 378) versehen. Besonderer Werth wird darauf gelegt, dass ununterbrochen gerührt wird, da nur dann die Stellung der Zündflamme *d* und die Erhitzung des Wasserbades *b* innerhalb ziemlich weiter Grenzen ohne Einfluss auf das Resultat sind. Um die Resultate auch von der Zimmertemperatur unabhängig zu machen und dem thatsächlichen Verhältnisse in den Erdöllampen näher zu kommen, bei welchen die Oeldämpfe sich mit erwärmter Luft mischen, wird der ganze Apparat bis zum Deckel in ein Wasserbad *b* getaucht, welches von einer Spirituslampe *e* erhitzt wird. Das auf einem aus Blech geschnittenen Dreiecke *h* im Inneren des metallenen Wasserbades ruhende, zur Aufnahme des zu prüfenden Oeles bestimmte Gefäss *a* ist aus Glas, cylindrisch, dickwandig und mit besonders dickem Boden *n* versehen, damit die Erwärmung des Oeles

Fig. 377.

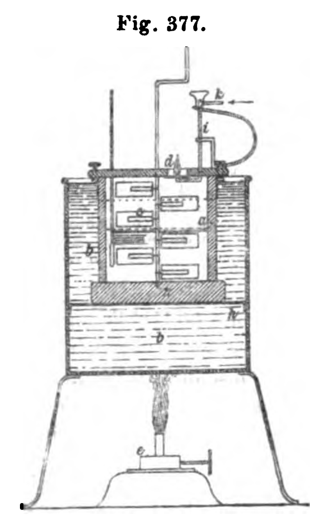


Fig. 378.

vom Boden aus nicht zu rasch erfolgt. Der Deckel des Oelgefässes ist aus Hartgummi und wird auf die Fassung des Glases festgeschraubt. Als Zündungsmittel kann eine kleine, mit Gas, Weingeist o. dgl. gespeiste Flamme *d* dienen, wobei die Speisung eines etwaigen Erdölbrenners auch direkt aus dem mit dem zu prüfenden Petroleum gefüllten Glasgefässe erfolgen kann. Ebenso kann der elektrische Funken als Zündmittel verwendet werden. Der Einfachheit und sicheren Zündung wegen ist die Anwendung eines Leuchtgasflämmchens vorzuziehen; zu diesem Zwecke ist die zweimal gebogene Zündröhre *i* unter dem zum Herabdrücken derselben dienenden Knopfe mit einem seitlichen Röhrenansatze *k* versehen, durch welchen mit Hilfe eines Kautschukschlauches Leuchtgas zugeleitet wird. — Entgegen den bisher angewendeten Zündvorrichtungen wird die Zündflamme nicht mit ihrer Spitze in das Dampfgemisch herabgetaucht, da gerade hierdurch eine Erwärmung des Erdöles durch die Zündflamme herbeigeführt wird und sich ferner die heissen Verbrennungsgase der letzteren den Oeldämpfen beimischen. Als Vorzug dieses Apparates wird eine derartige Einrichtung des Zünders betrachtet, dass die senkrecht aufwärts brennende Zündflamme durch den Deckel des Oelgefässes von oben herabgesenkt wird und also mit ihrem untersten Ende zuerst in das Dampfgemisch taucht.

Zwischen den in England und den in Indien nach Abel's Methode ausgeführten Erdölproben zeigen sich nach F. Abel und B. Kidwood[1]) bei den gleichen Oelen oft Unterschiede von 3 bis 4° C. (6 bis 7° F.). Bei den indischen Proben ist die Entzündungstemperatur immer zu niedrig. Dadurch, dass das Oel längere Zeit auf höherer Temperatur gehalten wird, werden die leichtflüchtigen Bestandtheile durch das Oel weniger fest in Lösung gehalten und entweichen theilweise schon bei niederer Temperatur.

Während R. Kissling[2]) die Prüfung des Erdöles durch fractionirte Destillation verwirft, wird sie von F. Beilstein und J. Schenkel[3]) vertheidigt.

Aus den Ergänzungen und Abänderungen der Vorschriften über Einrichtung und Beglaubigung von Abel'schen Petroleumprobern[4]) ist Folgendes besonders bemerkenswerth: Vor Entnahme der Petroleumproben aus den Lagerfässern hat man sich zu vergewissern, dass der Inhalt der letzteren genügend durchgemischt worden ist. Liegt die Vermuthung vor, dass dies nicht geschehen ist, und lässt sich die Durchmischung nicht sofort nachholen, so ist mittels eines Hebers aus dem oberen und dem unteren Theil des Fasses je eine Probe zu entnehmen; beide Proben sind dann in einen verschliessbaren Behälter zu giessen und durcheinander zu schütteln.

---

1) Chemic. News 49 S. 196.
2) Chem. Industrie 1884 S. 246 und 387.
3) Chem. Industrie 1884 S. 340 und 386.
4) Centralbl. f. das deutsche Reich 1884 Nr. 39.

Die Petroleumproben sind bis zum Beginn der Untersuchung in geschlossenen Behältern innerhalb des Arbeitsraumes aufzubewahren.

Erdöllampen. Nach A. Martin in Birmingham (*D. R. P. Nr. 29 115) ist im Inneren des Brennerrohres *b* (Fig. 379) der herausnehmbare Deflector *d e* angeordnet, welcher die beiden von entgegengesetzten Seiten durch die Oeffnungen *c* eintretenden Luftströme von einander scheidet und nach oben zur Flamme führt, wodurch eine ruhige Leuchtflamme erreicht werden soll [1]).

Auf den Vorschlag von F. Fischer (J. 1883. 1232) haben Schuster u. Baer dem äusseren Cylinder ihrer Normallampe eine schwachblaue Färbung gegeben. Das Licht wird dadurch sehr angenehm und kann Referent diese Lampe nur bestens empfehlen.

L. Schmelck [2]) hat einige Erdöllampen untersucht.

Bei der Ligroinlampe von C. Fabricius und W. Möldner in Wien (*D. R. P. Nr. 29 011) ragt in den Behälter *a* (Fig. 380) die Vergasungsretorte *c* und die vom Docht *f* umschlossene Metallspirale

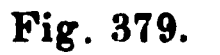
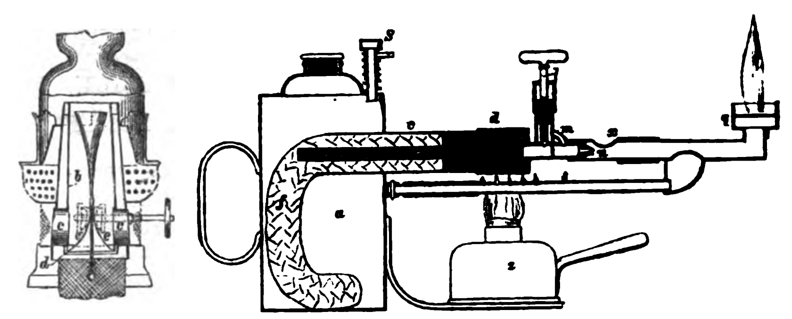


Fig. 380.



e hinein. Beim Inbetriebsetzen wird der Retortenkopf *d* durch die Lampe *z* angeheizt. Das sich hierbei bildende Gas tritt in den Behälter *a* zurück und fliesst dann, nach Zurücktreten der Ventilschraube *l*, durch das Rohr *m* und die Düse *n* zum Heizbrenner *q*, nachdem es durch die beliebig regulirbare Oeffnung *x* Luft mit sich fortgerissen hat. Ein Theil dieses Gas- und Luftgemisches speist dabei die aus der Röhre *s* herausbrennenden Heizflämmchen, welche die Lampe *z* ersetzen. Der Behälter *a* ist durch das Ventil *S* gegen Explosionsgefahr gesichert. — Aehnlich ist der Brenner von C. Lilienfein [3]) und von L. Thieme (*D. R. P. Nr. 25 224).

A. S. Dahl in Berlin (*D. R. P. Nr. 27 625) construirte einen Kochapparat für Erdöl [4]).

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 252 S. *31.
2) Dingl. polyt. Journ. 255 S. 39.
3) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1884 S. 35; Dingl. polyt. Journ. 254 S. *79.
4) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *372; vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1885).

Leuchtgas.

A. Klönne in Dortmund (*D. R. P. Nr. 25157) legt bei seiner Regenerativfeuerung für Retortenöfen, welche sich auch da ausführen lässt, wo das Grundwasser bis zur Retortenhausflur auftritt, den Generator *G* (Fig. 381 bis 384) in den Ofen und trennt ihn durch das Gewölbe *z* von den Retorten und ihrem Einbaue. Die im Generator erzeugten Gase entweichen durch die Oeffnungen *o* und *p*. Bei der Oeffnung *o* treten dieselben mit der in der Regeneration auf Kosten der

Fig. 381. Fig. 383.

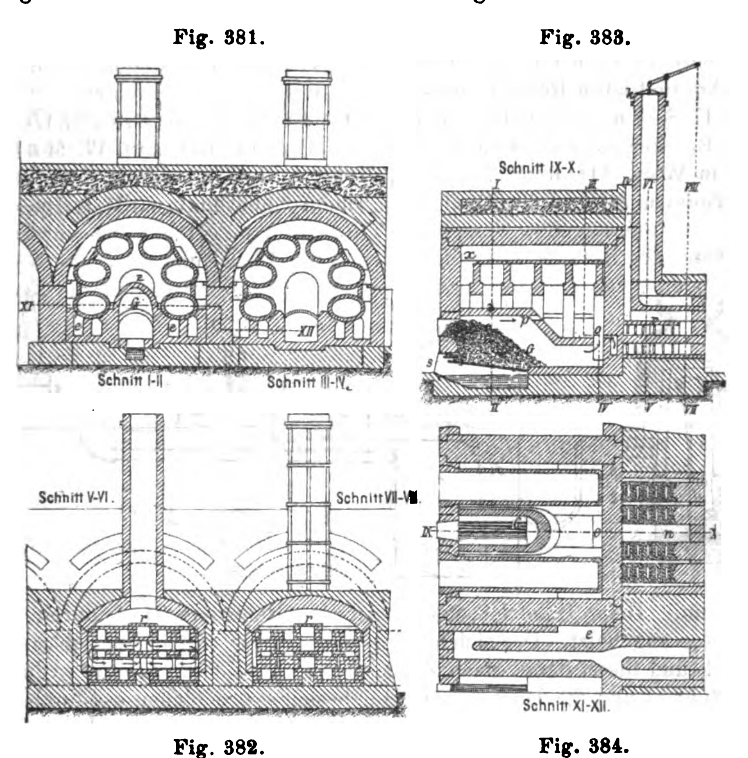


Fig. 382. Fig. 384.

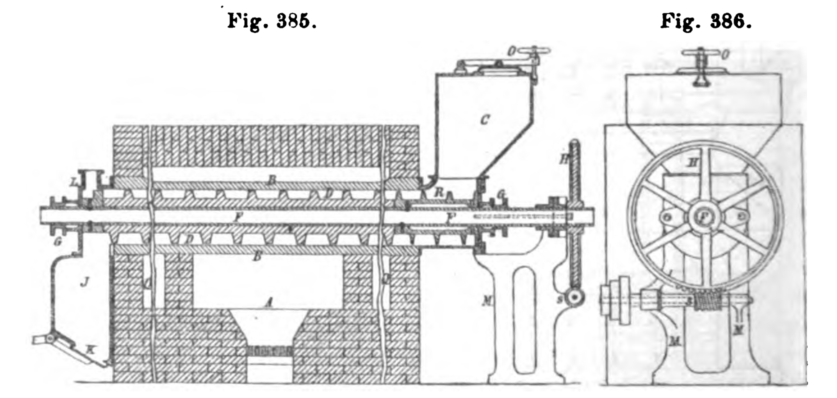
abziehenden Gase vorgewärmten Luft in Berührung und verbrennen. Die Gase ziehen nach vorn zur Oeffnung *x*, biegen hier nach hinten zum Rauchkanale *e*, wo sie die untere Seite der untersten Retorte bestreichen, dann ihren Weg durch die Regeneration *r* nehmen, um durch den Kamin zu entweichen. Die zum Verbrennen der Gase erforderliche Luft tritt bei *n* ein, bewegt sich in Schlangenwindungen durch die Regeneration und vermischt sich vorgewärmt, wie gesagt, bei *o* mit den Generatorgasen. Die Regulirung der Kohlenoxydgasbildung wird durch die verschliessbare Schlackenthür bei *s* und durch die Kaminklappe *k* bewerkstelligt.

Um die Haltbarkeit und Leistungsfähigkeit von Retortenöfen zu vergrössern, verwendet A. Klönne (*D. R. P. Nr. 26 906) eine Plattenlage aus feuerfestem Materiale, welche, oberhalb der Retorten gelagert, theils Wärmeverluste durch Ausstrahlung vermeiden, theils die Gewölbe vor der schädlichen Einwirkung der Stichflammen schützen und deshalb haltbarer machen soll.

Der Gasgeneratorofen von W. Bäcker in Budweis besteht aus einem einfachen, unten eingezogenen Schachte, damit die Luft nicht an den Wänden den Feuerraum durchzieht. Der Heissluftkanal liegt unmittelbar auf dem Scheitel des Generatorgewölbes und münden hier die Austrittsöffnungen für das Gas und die Luft gemeinschaftlich so aus, dass eine innige Mischung stattfinden muss [1]).

B. P. Walker und J. A. B. Bennett in Birmingham (*D. R. P. Nr. 26 293) wollen die Handarbeit bei der Herstellung von Leuchtgas dadurch vermindern, dass die Kohle mittels einer Schraube durch die Retorte *B* (Fig. 385 und 386) hindurchgedrückt wird, welche in dem mit Feuerzügen *Q* versehenen Ofen *A* liegt. Ueber der vorderen Oeffnung der Retorte ist ein Trichter *C* mit Hebel und Schraube *O* zur Befestigung des Trichterdeckels angebracht, durch welchen die Kohle

Fig. 385. Fig. 386.



in die Retorte eingeführt wird. Der Trichter enthält eine Zuführungsschraube *R*, welche durch das auf der Welle *F* sitzende Schraubenrad *H* und die auf dem Ständer *M* gelagerte Schraube *s* angetrieben wird. Ueber der hinteren oberen Oeffnung der Retorte ist ein Rohr *L* aufgesetzt, welches zur Ueberführung der Gase nach der Vorlage dient, während die untere Oeffnung in einen grossen, durch eine Thür *K* luftdicht verschlossenen Behälter *J* zur Aufnahme des Koks mündet. Durch die ganze Länge der Retorte *B* und noch über die mit Asbest abgedichtete Stopfbüchse *G* vorstehend ist eine Hohlwelle *F* aus Gusseisen oder Schmiedeisen angeordnet, welche innerhalb der Retorte eine

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *203.

Schraube *D* trägt. Diese Schraube kann aus Chamotte oder Asbest oder aus einer Mischung beider bestehen, damit eine sich etwa auf derselben bildende Kohlenstoffablagerung schnell entfernt werden kann, und behufs Verstärkung eine Eisenspindel erhalten. Das hintere Ende der Hohlwelle steht mit einem Rohre in Verbindung, durch welches die durchstreichende heisse Luft nach dem Ofen geleitet wird; hierdurch wird derselbe mit erhitzter Luft gespeist, während die Hohlwelle immer kühl gehalten und so gegen Zerstörung geschützt wird.

Die Bull's Gas, Light and Coke Company in Liverpool (*D. R. P. Nr. 26 093) schlägt zur Herstellung von Leuchtgas vor, entschwefeltes Kohlenpulver in stehenden Retorten zu verwenden. Das in der Mühle *N* (Fig. 387 bis 389) zu feinem Pulver gemahlene Kohlenklein gelangt durch den Trichter *C* in das von einem

Fig. 387.

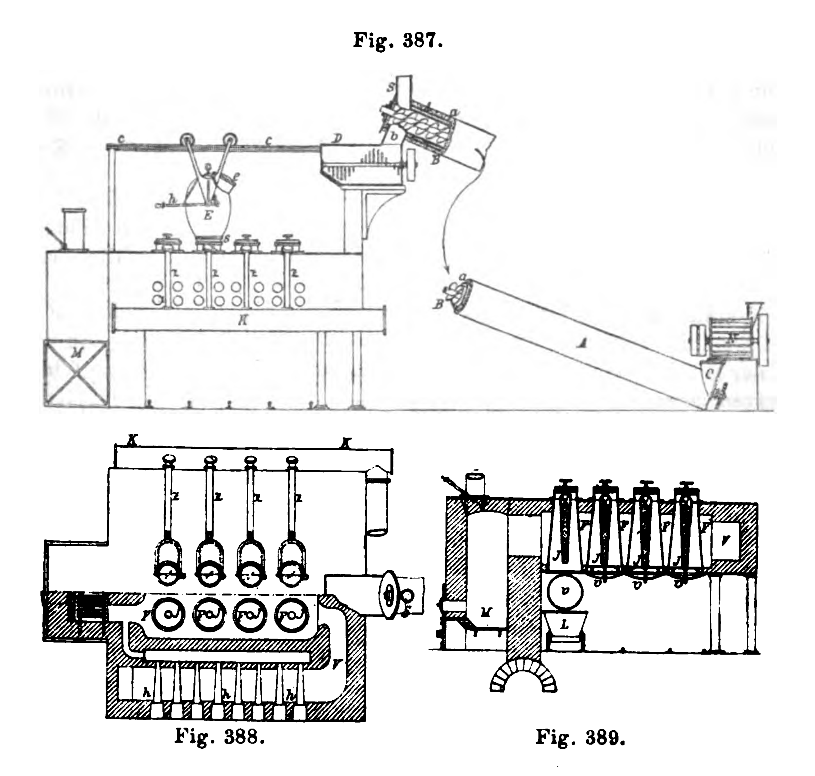


Fig. 388. Fig. 389.

Dampfmantel *a* umgebene Rohr *A*, worin sich die Schnecke *B* dreht und die pulverförmige Kohle nach dem oberen Ende des Rohres befördert, welches mit einem Abzugsrohre *S* für die Schwefeldämpfe, sowie mit einem Abfallrohre *b* versehen ist. Durch letzteres gelangt die (angeblich) entschwefelte Kohle in den Mischapparat *D*. An dem Ende des

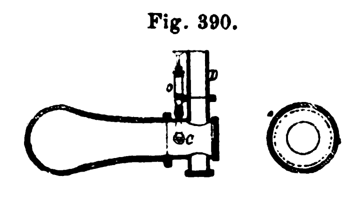
Mischgehäuses ist eine Thür *t* angebracht, durch welche das entschwefelte und mit Theer gemischte Kohlenpulver in den von Schienen *c* getragenen, hin- und herschiebbaren Füllbehälter *E* gelangt, worauf die Einfallöffnung *e* mit einem dicht schliessenden Deckel abgesperrt wird; durch den unteren Schieber *s* fällt das Kohlenklein in die Retorten. Durch eine Hebelverbindung *h* kann der Füllbehälter *E* gehoben und gesenkt werden. Die Retorten *F* stehen in zwei parallelen Reihen neben einander, mit ihrem weiteren Ende nach unten. Jede Retorte ist oben mit einem Halse versehen, in welchem sich der dicht schliessende Schieber *s* befindet. Das obere Ende des Halses schliesst sich beim Füllen dicht an die untere Oeffnung des Füllbehälters *E* an und ist am Boden mit einer Thür *v* versehen, welche beim Leeren der Retorte zu öffnen ist, so dass der Inhalt in den Karren *L* fällt. Diese Thür *v* ist doppelt, so dass ihre innere Wand in die Retorte hineinragt, damit die unterste Lage Kohlenpulver in der Retorte in eine Höhe mit der Sohle des Feuerkanales zu liegen kommt. In jeder Retorte befindet sich ein Rohr *J*, welches nach unten verjüngt zuläuft und mit Löchern für die Aufnahme des sich entwickelnden Leuchtgases versehen ist. Dasselbe gelangt aus dem oberen Ende der Rohre *J* durch Zweigrohre *z* nach der Hydraulik *K*. Die zur Verbrennung des im Generator *M* erzeugten Heizgases nöthige Luft strömt durch erhitzte Rohre *h*, welche auf beiden Seiten des Ofens durch die nach dem Schornsteine führenden Feuerkanäle *V* gelegt sind, so dass durch die Verbrennungsgase die einströmende Luft erhitzt wird. Das als Füllmaterial der Retorte zu benutzende Kohlenklein oder die Grieskohle wird zuerst, um es so viel wie möglich von Schwefel zu befreien, der Luft ausgesetzt und wie gewöhnlich gewaschen; dann wird in der Mühle *N* das entschwefelte und gewaschene Kohlenklein zu feinem Pulver vermahlen. Durch das Waschen und Pulverisiren der Kohle und das darauf folgende Weiterbefördern derselben mittels der Schnecke durch das mit dem Dampfmantel *a* versehene Rohr *A* wird das Kohlenpulver gleichzeitig getrocknet und von Schwefel befreit; letzterer entweicht als Schwefligsäure, so dass das Kohlenklein vollkommen trocken und beinahe ohne allen Schwefelgehalt in den Mischapparat *D* gelangen soll. Die so behandelte Retortenfüllung wird nun mit Kohlentheer oder Naphta gemischt und in luftdicht schliessenden Behältern *E* nach den stehenden Retorten *F* gebracht, füllt diese Retorten vollständig aus und wird daher viel vortheilhafter in Bezug auf die Ausbeute an Leuchtgas erhitzt, als es in den gewöhnlichen liegenden Retorten geschieht, welche in der Regel nur zu $^2/_3$ ihres Inhaltes mit Steinkohle gefüllt sind. Wegen des ganz unbedeutenden Schwefelgehaltes soll das auf diese Art erzeugte Leuchtgas keiner nachträglichen Reinigung mehr bedürfen und es soll kein Kohlenstoff durch den Schwefel gebunden, mithin auch die Leuchtkraft des erzeugten Gases nicht durch den Verlust von Kohlenstoff vermindert werden.

B. Andreae in Wien (*D. R. P. Nr. 26985) empfiehlt zur Herstellung von Leucht- und Heizgas grosse stehende Re-

torten[1]; — F. C. Glaser in Berlin (*D. R. P. Nr. 26887) die Destillation von Torf aus lothrechten Schächten.

H. Hirzel in Plagwitz-Leipzig (*D. R. P. Nr. 25909) verwendet zur Herstellung von Oelgas eine Kugelretorte, welche, wie Fig. 390 zeigt, nur einen Hals und eine Oeffnung hat. Der Oeleinlauf durch den Syphon *o* geht wie bisher vor sich, während das Gas, statt durch einen besonderen (den hintern) Hals abzuströmen, durch den einen vordern Hals und Kopf *C* nach *D* abgeführt wird.

Fig. 390.



Die Apparate zur Herstellung von Leuchtgas aus Schieferölen und Erdöl von Th. Foucault in Paris (*D. R. P. Nr. 25730) und M. Gross in New-York (*D. R. P. Nr. 25471) haben keine ersichtlichen Vorzüge[2]).

A. Binnie in Maori Hill bei Dunedin, Neu-Seeland (*D. R. P. Nr. 23854) will ein Gemisch von Fett und Wasser in eine rothglühende Retorte tropfen lassen, das erzeugte Gas mit Luft mischen und das Gemenge durch Erhitzen in Leuchtgas überführen (der Apparat macht nicht den Eindruck, als ob er praktisch brauchbar sei).

E. J. Jerzmanowski in New-York (*D. R. P. Nr. 27145) will zur Herstellung von Leuchtgas ein mittels Kalk erzieltes unreines Wasserstoffgas carburiren.

Bei W. J. Cooper's Kalk-Process[3]) wird die Gaskohle vor der Destillation mit gelöschtem Kalke gemischt (2,5 Proc. Kalk auf das Kohlengewicht). So behandelte Kohle gibt eine bedeutend bessere Ausbeute an Ammoniak, auch etwas mehr Theer und Gas. Es entstehen weniger flüchtige Schwefelverbindungen und auch der Koks soll besser sein. Gewöhnlich erhält man in Gasfabriken 2,7 Kilogrm. Ammoniak von 1 Tonne Kohle. Bei Anwendung dieses Processes wurden im Kleinen 5,4 bis 7,1 NH_3 von 1 Tonne erhalten. Das beste Resultat im Grossen war bis jetzt 4 Kilogrm. Von 7 Ingenieuren verschiedener Gasfabriken wurde bis jetzt ein bedeutender Gewinn an Ammoniak erzielt. Der Schwefel kommt im Leuchtgase grossentheils als H_2S (0,8 bis 1,5 Vol.-Proc.) vor. Der andere Theil findet sich als Schwefelkohlenstoff und andere wenig bekannte Verbindungen, zusammen etwa 0,3 Vol.-Proc. Schon beim unvollständigen Mischen der Kohle mit dem Kalke wird ein grosser Theil des Schwefels entfernt. Im Durchschnitte zeigte Gas von mit Kalk gemischter Kohle 0,43 Vol.-Proc. gegen 0,60 ohne Kalk. In der Vauxhall-Gasfabrik, wo zu gleicher Zeit mit und ohne Kalkzusatz gearbeitet wurde, enthielt das ohne Kalkzusatz fast doppelt soviel Schwefelwasserstoff als mit Kalkzusatz. Durch Anwendung einer

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *234.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *240.
3) Journ. Soc. Chem. Industr. 1884 S. *12.

Maschine zum Mischen der Kohle mit Kalk kann der Schwefelgehalt noch niedriger gebracht werden[1]). — Die Ansichten der Gasfachmänner, welche an der Besprechung dieses Vortrages theilnahmen, waren sehr getheilt. Es wurde erwähnt, dass der Verlust des Schwefels ein Nachtheil des Processes ist. Die Einnahmen der Gasfabrik in Manchester für die Gasreinigungsmasse betrugen im letzten Jahre allein etwa 80 000 Mark.

Nach A. Klönne in Dortmund (*D. R. P. Nr. 22 703) soll sich zur Beseitigung von Steigrohrverstopfungen das entwickelte Gas in dem Steigerohre so weit abkühlen, dass auch leichter flüchtige Stoffe verflüssigt werden, welche dann die Wandungen des Steigrohres spülen und so die festeren Theile abwaschen und zum Retortenkopfe zurückführen. Zu diesem Zwecke bildet der Deckel des Uebergangsrohres einen nach Bedürfniss mit Rippen versehenen Wassersack. Dieses Wasser kühlt den heissen Gasstrom ab und die Condensationsprodukte fliessen zum Steigrohre zurück.

Nach Kunath[2]) geben unter sonst gleichen Verhältnissen leicht abdestillirende Kohlen einen dünnflüssigen, schwer destillirende einen dickflüssigen Theer. Der Eintritt von Theerverdickungen ist lediglich abhängig von der physikalischen Beschaffenheit der Kohle, ob dieselbe stückig, grusig oder staubig ist. Bei Verwendung reiner Stückkohle werden selbst bei hoher Vergasungstemperatur Verdickungen in der Vorlage nicht eintreten; dieselbe Kohle aber mit Grus und Staub gemischt, also in dem Zustande, wie sie meist aus den Kohlenschuppen vom Haufen genommen wird, wird schon bei halbwegs hoher Temperatur Verdickungen herbeiführen, die bei Kohlen, welche dünnflüssigen Theer liefern, in milder Form auftreten, bei den anderen, insbesondere den englischen Kohlen, aber oft den ganzen Betrieb in Frage stellen können. Grus und Staub, erdfeucht angenässt und allein verarbeitet, oder aber in der Eintragemulde derart gesondert, dass auf etwa $^1/_3$ am Ende der Mulde der Grus und Staub, die anderen $^2/_3$ aber mit Stückkohle gefüllt werden, lässt auch Verdickungen vermeiden. Alle die gemachten Erfahrungen drängten zu der Annahme, dass nur der mitgerissene feine Kohlenstaub die Ursache der Theerverdickungen in den Vorlagen und zum grössten Theile auch der Inkrustationen der Steigröhren und dass hiernach die Ursache zu den Verdickungen in dem Kohlenschuppen zu suchen und dort zu beseitigen ist. Thatsächlich bleibt beim Auswaschen des steifen Theeres mit Terpentinöl ein scharfkantiger Rückstand, der deutlich die Struktur der Kohle zeigt und in welchem bis zu 2 Millim. dicke Stücke vorkommen. Von den Mitteln, welche den Eintritt von Theerverdickungen verhindern sollen, sind wohl die bekanntesten: grosse Retorten bezieh. kleine Ladungen, weite und innen möglichst glatte Steigröhren, mässige Ofentemperatur, also lange Vergasungsdauer,

1) Vgl. auch Iron 24 S. 241.
2) Journ. für Gasbeleuchtung 1884 S. 262.

Dunkelhalten der Retorten am Kopfende durch Verstärkung der vorderen Ofenwand u. dgl. Alle diese Mittel lassen ohne weiteres erkennen, dass sie den Zweck erfüllen sollen, durch Vergrösserung des freien Querschnittes in der Retorte, oder durch Verlangsamung der Vergasung die Geschwindigkeit des Rohgasstromes in der Retorte und namentlich im Kopfe derselben wie in den Steigröhren zu verringern und so ein Niederfallen der mitgerissenen Kohlentheilchen herbeizuführen. Weitere Mittel, wie das Anfeuchten der Kohle, Einstellen von Wasser oder Einbringen von Koks in den Kopf der Retorte, sollen die Kohlentheilchen schwerer, also leichter niederfallbar machen, oder aber, wie das letztere, dieselben mechanisch zurückhalten. Von dem Tage der Kohlenaufbereitung an haben in den Werken Kunath's die Verdickungen in der Vorlage aufgehört und die Inkrustation in den Steigröhren ist wesentlich geringer geworden. Die Aufbereitung erfolgt im Kohlenschuppen in der Weise, dass zunächst mittels gewöhnlicher Koksgabel die Grobkohle aufgenommen, während das Zurückbleibende durch ein Cylindersieb von 5 Millim. Maschenweite abgesiebt wird. Die mit der Koksgabel aufgenommene Kohle und die abgesiebte wird zusammen vergast. Das durch das Sieb hindurch gefallene Kohlenklein wird mit Wasser erdfeucht angemacht, so dass es beim Wurfe nicht mehr stäubt und dann ebenfalls vergast und zwar entweder ganz besonders, oder aber zu $^1/_3$ mit $^2/_3$ Grobkohle zusammen, jedoch getrennt in der Mulde eingetragen. Dieses letztere Verfahren wird bei denjenigen Retorten angewendet, welche, ungleich hoch in der Temperatur stehend, am hinteren Ende sehr heiss sind, und es wird dann so beschickt, dass das Kohlenklein in das hintere Ende der Retorte eingebracht wird, weil dasselbe seiner dichteren Lagerung wegen langsamer vergast als die Grobkohle. — Kohlstock und Jochmann sind gegentheiliger Ansicht, nämlich dass diese Verdickung durch eine hohe Temperatur des Ofens bedingt ist. In Liegnitz enthält die Kohle nur wenig Grus und Staub und dennoch hat man kolossale Theerverdickungen in den Vorlagen, seitdem mit Generatoren und bei sehr hoher Temperatur gearbeitet wird, während vor Einführung der Generatoren keine Theerverdickungen eintraten. Jochmann glaubt daher nicht, dass der mitgerissene Staub die Schuld daran trägt, sondern die hohe Temperatur der Oefen. Um die Verdickung in den Vorlagen möglichst schnell beseitigen zu können, wird direkter Dampf in dieselben eingeführt. — Kunath hebt dagegen hervor, dass die Neigung des Theeres, dickflüssig zu werden, von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist; führt man nun Dampf in die Vorlage ein, so wird dadurch der Theer entölt, die flüchtigen Kohlenwasserstoffe werden verdampft und können nicht mehr lösend auf den Theer wirken; die unmittelbare Folge davon wird sein, dass der Theer noch steifer wird (vgl. S. 1252).

Der bei der Herstellung von Wassergas erhaltene Theer enthielt nach A. H. Elliot[1]) 2,63 Proc. Anthracen.

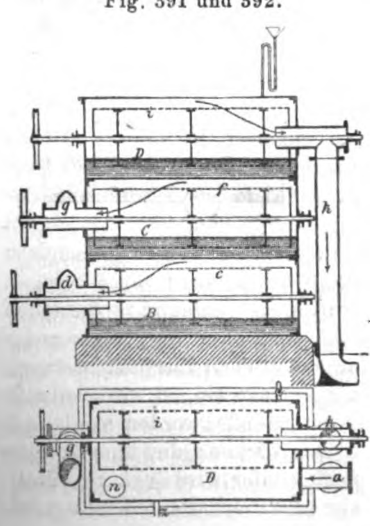
1) Americ. Chem. Journ. 1884 S. 248.

Wenn die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, welche durch Erhitzen von Erdöl auf hohe Temperatur entstehen, zusammengepresst werden, so wird nach G. Williams[1]) eine wesentlich aus Benzol und Toluol und gewissen Olefinen bestehende Flüssigkeit condensirt. Derselbe gibt folgende Analysen von so erhaltenen Kohlenwasserstoffen:

Spec. Gew.	Procentgehalt an Benzol und Toluol
0,850	65,6
0,835	54,2
0,840	52,0
0,830	45,2
0,840	44,4
0,800	37,8
0,760	24,6

E. Nölting[2]) bestätigte in den leichten Benzinen — dem Vorlaufe (têtes) der Destillation des rohen Benzines — die Anwesenheit eines Isonitrils (wahrscheinlich Methyl- oder Aethylisocyanür) und geht aus seinen Untersuchungen hervor, dass trotz der geringen Menge des darin enthaltenen giftigen Stoffes die betreffenden Benzine unter Umständen bei ihrer industriellen Verwendung ernste Vergiftungserscheinungen hervorrufen können. Ein derartiger Fall wurde in Thann (Elsass) festgestellt; ein Arbeiter, damit beschäftigt, Stoff mit Benzin-Kautschuklösung zu überziehen (um sogen. „kautschukirte" Tücher für den Rouleauxdruck darzustellen), hatte während einiger Zeit die daraus abdunstenden Isonitril haltigen Dämpfe eingeathmet und starb von den Wirkungen dieses Blausäure ähnlichen Giftes. Eine Behandlung mit Säure würde die leichten Benzine von dieser gefährlichen Verunreinigung befreien.

Fig. 391 und 392.



Der Scrubber von A. Kühnell in Barmen (*D. R. P. Nr. 25 356) zur möglichst vollkommenen Ausscheidung des Theeres und Ammoniaks aus dem rohen Leuchtgase besteht aus mindestens zwei über oder neben einander angeordneten Kammern mit drehbaren, in Wasser liegenden Trommeln von gelochtem Blech. Das Rohgas tritt durch Rohr *a* (Fig. 391 u. 392) in die unterste Kammer *B*, geht durch die Löcher der langsam sich drehen-

1) Chemic. News 49 S. 197.
2) Bullet. de Mulhouse 1884 S. 461.

den Trommel *c*, streicht dann durch das in die Trommel reichende Rohr *d* in die mittlere Kammer *C*, durch die Löcher der Trommel *f* in diese, durch Rohr *g* in die oberste Kammer *D*, dann in die Trommel *i* und entweicht, von Theer und Ammoniak befreit, durch Rohr *k*. In die oberste Kammer *D* läuft reines Wasser, welches durch Berührung mit dem zu reinigenden Gase etwas Ammoniak aufnimmt; von der obersten Kammer fällt das Wasser durch ein Ueberlaufrohr *n* in die mittlere Kammer, verstärkt sich hier, fällt durch *m* in die unterste Kammer, um von hier, noch mehr verstärkt, durch ein Heberohr *z* den Scrubber zu verlassen. — Aehnlich ist der Apparat von G. Waller[1]).

F. A. Decker in Hamburg (*D. R. P. Nr. 26 333) macht den Vorschlag, zur Anreicherung des Leuchtgases an beliebiger Stelle einer Hausleitung ein Rohr mit Hahn abzuzweigen, durch welches aus einem mit Sicherheitsventil und kleiner Heizflamme versehenen Kupferbehälter Dämpfe von Kohlenwasserstoffen direkt in die Gasleitung treten.

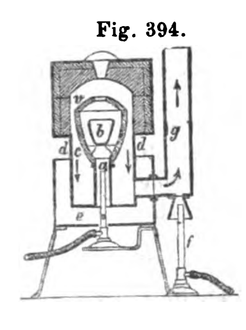
Nach H. Pollack in Hamburg (*D. R. P. Nr. 26 170) tritt zum Carburiren der Luft das im Behälter *A* (Fig. 393) befindliche Gasolin in abgemessenen Mengen durch die Ventile *c* und *e* in den Carburator *B* über, woselbst es mit der durch einen Regulator, das Rohr *k* und die durchlöcherten Röhren *m* ankommenden Luft in Berührung gelangt, so dass sich ein für viele Fälle schon brauchbares Gas bildet. Um dasselbe jedoch von allen etwa noch anhaftenden, nicht aufgelösten Gasolintheilchen vollkommen frei zu machen, führt man es zuvor durch einen kleinen Reiniger. Während der Einfüllung frischen Gasolins durch *a* entweicht die Luft durch den Lufthahn *b*. Der Zufluss des Gasolins kann mittels des Ventiles *c* unter Vermittelung einer Spindel und einer Stellschraubenmutter *d* beliebig geöffnet und verschlossen werden. Im Carburator befindet sich ein Schwimmer *f* so angebracht, dass, wenn der Kasten *B* leer ist, das Ventil *e* sich hebt bezieh. öffnet. Wenn der Gasolinstand im Carburator so hoch ist, wie zum Gebrauche nöthig, so hebt sich der Schwimmer und das Ventil *e* schliesst ab. Eine mit Glas verschlossene, durch eine Kapsel *g* dicht abzusperrende Oeffnung dient zur Beobachtung des Gasolinstandes; 1 Centim. vom Boden des Carburators ist ein siebartiger Boden *n* über der ganzen Fläche desselben, damit die Wolle nicht mehr als erforderlich von dem Gasoline aufsaugt. — Einen entsprechenden Apparat construirte G. A. Schoth[2]) (*D. R. P. Nr. 26 869).

Fig. 393.

1) Iron 23 S. *308.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *468.

H. Rössler[1]) construirte einen kleinen Gasofen zur Erzeugung hoher Temperaturen für Laboratoriumzwecke. Die kalte Luft gelangt durch den Raum *e* (Fig. 394), in welchem dieselbe an den heissen Wandungen des Mantels *d* vorgewärmt wird, in den Bunsen'schen Brenner *a* und, so viel als zur vollkommenen Verbrennung nothwendig, auch noch um denselben herum und mit dem Gasgemische aus dem Brenner gemeinsam in den inneren Mantel *c* unter den Tiegel *b*, wo die Verbrennung stattfindet. Die Verbrennungsgase treten durch das Deckelchen *v* aus dem inneren Mantel *c* und umspülen denselben ganz, indem sie zwischen demselben und dem äusseren Mantel *d* herabziehen; sie bestreichen dann die Innenwandungen des Vorwärmeraumes *e*, wo sie einen Theil ihrer Wärme an die Verbrennungsluft abgeben, und entweichen schliesslich durch den Schornstein *g*. Der zweite Brenner *f* wird so gestellt, dass gerade genug Luft, aber nicht mehr, als zur vollständigen Verbrennung nothwendig ist, in den Apparat gesaugt wird. Um denselben in Gang zu setzen, werden zuerst beide Deckel abgenommen, beide Brenner angezündet und dann die Deckel wieder aufgelegt. Der kleine Ofen wird im Laboratorium eben so wohl zum Aufschliessen von Silicaten und Glühen von Niederschlägen im Platintiegel, als auch zu metallurgischen Schmelzversuchen aller Art Anwendung finden; er wird auch dem Goldarbeiter ein Mittel bieten, um kleine Mengen von Edelmetall mit den geringsten Kosten zusammen zu schmelzen, und endlich sich in der Thonwaaren-Industrie zu allerlei Glüh- und Glasirversuchen mit Vortheil anwenden lassen. Die erzielte Temperatur misst man am besten durch Metallpyrometer, das sind Legirungen von Gold und Silber und von Gold und Zusätzen von Platin, von 5 zu 5 Proc. steigend, welche man in gewalztem Zustande vorräthig hat und auf dem Deckel des Tiegels oder sonst in dem Ofen zum Schmelzen bringt. Bei gutem Gange soll nach 15 Minuten Silber, nach 20 Minuten Feingold, nach 40 Minuten eine Legirung von 90 Gold und 10 Platin geschmolzen sein (vgl. S. 1309).

Fig. 394.



Um auf Maschinentheile, ohne dieselben von ihrem Platze entfernen zu müssen, eine wirksame und scharf begrenzte Hitze geben zu können, ist von Th. Fletcher[2]) der in Fig. 395 (S. 1297) dargestellte Gasbrenner in Vorschlag gebracht worden; derselbe besteht der Hauptsache nach aus drei in derselben Achse angeordneten Röhren, von denen die beiden grösseren in einander stecken und so eine ringförmige Düse für das durch das seitlich knieförmig fortgesetzte äussere Rohr *G* hergeleitete Gas bilden. In das innere, an beiden Enden offene Rohr *W*

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *79.
2) Engineer 58 S. 254.

wird alsdann durch das etwas zurückstehende dritte Rohr *L* ein kräftiger Luftstrahl getrieben, welcher noch etwa sein 4faches Volumen Luft mitreisst, wodurch sich dann an der Ausströmöffnung eine sehr heisse Flamme mit vollkommener Verbrennung bildet. Der in 0,6 n. Gr. dargestellte Brenner verbraucht stündlich bei voller Kraft etwa 7,5 Kubikm. Gas.

Bei dem Brenner von R. Muencke in Berlin (*D. R. P. Nr. 28 295) wird die Luftregulirung durch die senkrechte Führung der mit mehrgängigem Gewinde versehenen Brennerröhre *E* (Fig. 396) in dem Luftcylinder *D* mittels einer an *D* festgehaltenen, um sich selbst

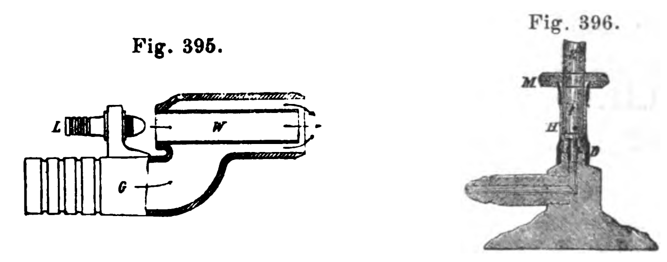


Fig. 395. Fig. 396.

drehbaren Mutter *M* und des an der Röhre *E* innerhalb eines Längsausschnittes *F* angebrachten kleinen Zapfens *H*, der die Drehung der Brennerröhre um sich selbst verhindert, bewirkt. — Derselbe [1]) beschreibt ferner selbstthätige Gasabschlussvorrichtungen für Laboratorien (vgl. S. 425).

Die neu angegebenen Leuchtgasbrenner folgen im nächsten Bericht [2]).

Feuerungsanlagen, Heizung und Lüftung.

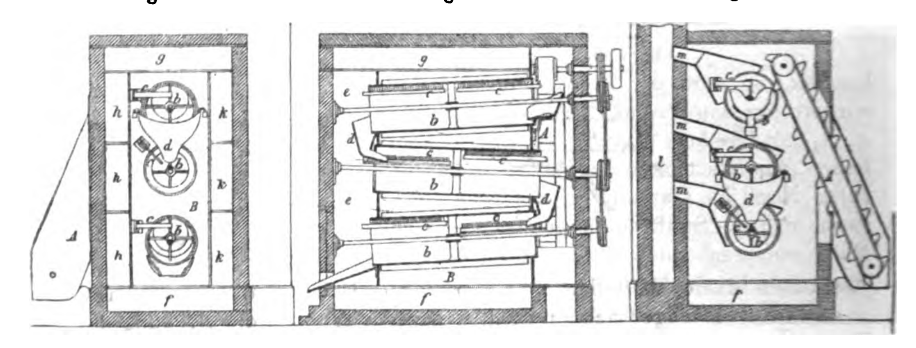
Von den Trockenapparaten für ausgelaugte Rübenschnitzel u. dergl. sind folgende bemerkenswerth. E. v. Schütz in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 25 110) trocknet die ausgepressten Schnitzel in mit Schnecke versehenen Cylindern unter Luftverdünnung [3]). — F. Rassmus in Magdeburg (D. R. P. Nr. 26 113) will dieselben mit heisser Luft in den Diffusionsbatterien selbst trocknen.

R. Plönnis in Büdelsdorf (*D. R. P. Nr. 28 249) verwendet zum Trocknen von Rübenschnitzeln, Trebern, Schlempe u. dergl. geneigt liegende Trommeln *b* (Fig. 397 bis 399 S. 1298), deren oberste durch das Becherwerk *A* mit dem zu trocknenden Material beschickt wird; die Schnitzel treten in die Oeffnung ein, welche am höchsten liegt, und gleiten am Trommelumfange der niedrigen Mündung zu, wobei sie durch die Stahlbürsten *c* von der Trommelwand abgekratzt

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *407.
2) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe.
3) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *438.

werden. Von der niedrigsten Mündung der oberen Trommel leitet ein Trichter d das zu trocknende Material in die höchste Oeffnung des darunter liegenden mittleren Cylinders und aus diesem in den untersten. Die Trommeln drehen sich in einem aus einem guten Wärmeleiter hergestellten Kasten B, welcher dadurch geheizt wird, dass Feuergase in den Raum f unterhalb des Kastens treten, dann durch die Züge h zickzackförmig in die Höhe, gehen durch den Zug g über den Kasten B hinweg, durch die Züge k an dessen Seite herab und gelangen schliesslich in den Schornstein. Die die Trommeln umgebende heisse Luft wird

Fig. 397. Fig. 398. Fig. 399.

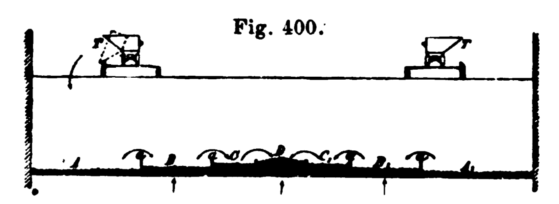


also nicht mit den aus dem zu trocknenden Materiale entwickelten Wasserdämpfen gemischt; dieselben werden vielmehr dadurch dem Schornsteine l zugeführt, dass sämmtliche Trommeln ausserhalb des Kasten B münden. Der Raum e, welcher ebenso wie der Kasten B von den Feuergasen erhitzt wird, lässt durch die Trommeln eine kräftige Luftströmung in dem Schornsteine l entstehen, mit welchem die Trommeln durch die trichterförmigen Kanäle m verbunden sind.

L. Hagen in Magdeburg (*D. R. P. Nr. 29 337) sucht der Darrluft während des Verlaufes des ganzen Darrprocesses stets eine genügend hohe Schicht zu trocknenden Materials darzubieten, deren Höhe stets im Verhältnisse zu ihrer Trockenheit steht, so dass die abziehende Luft jederzeit nahezu mit demselben Feuchtigkeitsgehalte die Darre verlassen soll. Um dies zu erreichen, ist die Darrfläche in mehrere Abtheilungen von ungleicher Grösse geschieden und die einzelnen Abtheilungen zweckmässig durch niedrige Wände oder Leisten a (Fig. 400 S. 1299) getrennt. Die ersten grösseren Abtheilungen A und A_1 werden mit den frischen Schnitzeln o. dergl. beschickt, z. B. durch Entleeren der kleinen Wagen T, wie es in der Zeichnung angedeutet ist; alsdann wird die Masse, wenn dieselbe einigermaassen zusammengetrocknet ist, in die kleineren Abtheilungen B, B_1 befördert und eine neue Füllung der Abtheilungen A, A_1 vorgenommen. Nach entsprechend weiter geschrittener Trocknung wird das Trockengut von B, B_1 nach C, C_1 geschafft, B, B_1 mit der in A, A_1 befindlichen vertrockneten Masse gefüllt

und A, A_1 abermals neu beschickt; die Abtheilungen C, C_1 sind wieder erheblich kleiner als B, B_1, so dass in C, C_1 das Trockengut noch höher zu liegen kommt wie vorher. Schliesslich wird das Trockengut aus C, C_1 nach D, aus B, B_1 nach C, C_1, aus A, A_1 nach B, B_1 geschaufelt und A, A_1 abermals neu gefüllt. Ist die Trocknung in der Abtheilung D

Fig. 400.



beendet, so wird das Trockengut hier entfernt, im Uebrigen aber die vorgetrockneten Posten wieder abtheilungsweise weiter befördert und A, A_1 mit frischem Material versehen. Diese Anordnung soll es ermöglichen, das Beschicken der Abtheilungen so einzurichten, dass der von unten durch die Darre in der Richtung der Pfeile kommende heisse Luftstrom an jeder Stelle durch eine der Trockenheit der daselbst befindlichen Masse entsprechenden Höhe der Schicht hindurchströmt, so dass überall eine möglichst vortheilhafte Ausnutzung der Lufttrocknung erreicht wird.

O. Tolke in Neu-Schönsee (*D. R. P. Nr. 29 384) verwendet bei seinem Trockenapparate zum Theile drehbare Scheiben, welche mit den festen Scheiben abwechseln, so dass innerhalb jeder einzelnen von je zwei festen Scheiben gebildeten Abtheilung eine bis nahe an die Wandung des Apparates reichende drehbare Scheibe eingeschaltet ist. Sowohl an der Unterseite der festen, als auch der drehbaren Scheiben sind Schaufeln angebracht, welche das Trockengut abwechselnd von den sich bewegenden auf die festen Scheiben befördern. Der Cylinder C (Fig. 401 und 402 S. 1300) ist aus einzelnen gusseisernen Ringen a zusammengesetzt, zwischen welchen die festen Scheiben b eingespannt sind. Die einzelnen, von den Scheiben b gebildeten Kammern stehen sämmtlich durch mittlere Oeffnungen der festen Scheiben mit einander in Verbindung. Die drehbaren Scheiben d sind an einer mittleren, durch den Cylinder hindurchreichenden Welle c befestigt. An der Unterseite sämmtlicher Scheiben d sowohl, wie auch der festen Scheiben sind Schaufeln g bezieh. f angebracht. Das zu trocknende oder zu darrende Material fällt aus dem Fülltrichter D zunächst auf die in der oberen Kammer sich drehende Scheibe, wird auf derselben bei der Bewegung durch den Widerstand an den entsprechend gestellten, oberhalb der Scheibe befindlichen festen Schaufeln f allmählich nach dem Rande der Scheibe verschoben und fällt auf die feste Scheibe b der oberen Kammer. Hier wird dasselbe von den Schaufeln g der ersten sich drehenden Scheibe erfasst und nach und nach durch die mittlere Oeffnung der festen Scheibe b auf die nächste bewegte Scheibe d befördert u. s. f. Das Trockengut geht also durch jede einzelne Kammer in einem zickzack-

förmigen Wege und gelangt schliesslich durch das mit der untersten Kammer in Verbindung stehende Rohr *F*, nach Oeffnung der Klappe *h*

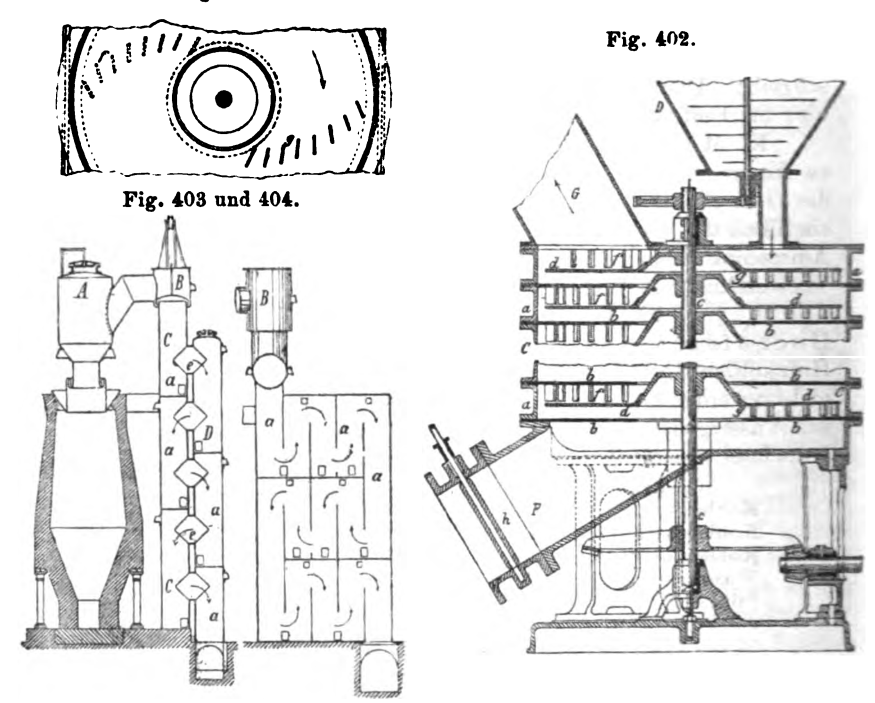


Fig. 401.

Fig. 402.

Fig. 403 und 404.

nach aussen. Die ausgenutzte Luft oder die Dämpfe ziehen oben durch das Rohr *G* ab (vgl. S. 776).

Apparate zum Trocknen der Schlempe wurden von F. Demmin (*D. R. P. Nr. 26029) u. A.[1]) angegeben.

Die Verbrennung der Hochofengase wird erschwert durch die Gegenwart von Flugstaub, Wasserdampf und Kohlensäure. Zur Abscheidung des Flugstaubes leitet Macco die Gase durch Schlacken, Reisig u. dergl. Nach O. Schrader in Zabrze und H. Macco in Siegen (*D. R. P. Nr. 28003) treten die aus dem Hochofen entweichenden Gichtgase zunächst in einen weiten Behälter *A* (Fig. 403). In Folge der verringerten Geschwindigkeit fällt die schwere Asche in den Ofen zurück, während die nur noch leichteren Flugstaub enthaltenden Gichtgase durch das Sammelgefäss *B* in das Rohrsystem *C* und *D* treten. Die beiden Rohre *C* und *D* sind durch Böden in verschiedene Kammern *a* getheilt, welche durch Stutzen *e* mit einander verbunden sind. Die Gase werden dadurch gezwungen, eine Schlangen-

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *477.

bewegung auszuführen und der mitgerissene Flugstaub setzt sich in den Aschenfängen der einzelnen Kammern ab. Durch passend angeordnete Oeffnungen werden die Kammern gereinigt. In Fig. 404 besteht die Abänderung darin, dass diese Rohre in einen Kasten verwandelt sind, der durch neben einander und absatzweise über einander geordnete Kammern *a* den Gasen einen längeren und mehr gewundenen Weg vorschreibt. Durch Aschenfänge sowie durch Reinigungsöffnungen ist auch hier für Entfernung der niedersinkenden Flugasche gesorgt.

K. Möller[1]) empfiehlt die Hochofengase durch Schlackenwolle zu filtriren. — Ist die Oberfläche dieser Trockenreiniger so gross, dass die Gase auf Temperaturen unter 100° abgekühlt werden, so wird auch ein Theil des Wassers, bei Verwendung von Steinkohlen auch Theer und Ammoniak abgeschieden; vollständiger geschieht dies durch gleichzeitige Verwendung von Wasser (vgl. S. 314).

J. v. Ehrenwerth[2]) empfiehlt die Regenerirung der Hochofengase, wobei derselbe zunächst die Verhältnisse der alpinen Holzkohlen-Hochöfen im Auge hat, daher annimmt, dass die Erze heiss gegichtet werden und dass auch der Zuschlag kein Wasser enthalte, während der Wassergehalt der atmosphärischen Luft vernächlässigt wird. Derselbe berechnet nun die Zusammensetzung der Gichtgase eines Hochofens zu:

Gichtgase	Für 100 Roheisen	Für 100 Gichtgase	Kohlenstoff
Kohlensäure	82,10	24,23	5,62
Kohlenoxyd	96,58	20,60	10,59
Kohlenwasserstoff CH_4	1,50	0,38	0,28
Wasserstoff	0,82	0,21	—
Stickstoff	217,52	54,58	—
	398,52	100,00	16,49

Die dem Hochofen zuzuführende Menge Wind beträgt 282,32 Kilogrm. oder 218,2 Kubikm. von 0° und 760 Millim. Barometerstand. Im Vergleiche mit Generatorgasen legt Ehrenwerth folgende Werthe für die Zusammensetzung und den Brennwerth der Gase seinen weiteren Betrachtungen zu Grunde:

	Generatorgase aus		Hochofen-Gichtgase		
	Koks	Steinkohle	Gewöhnliche	Vollkommen regenerirt	Praktisch regenerirt
Kohlenoxyd	33,8	25,0	24,23	42,42	34,87
Kohlensäure	1,3	6,5	20,60	0,00	8,37
Leichter Kohlenwasserstoff	—	1,5	0,38	0,21	0,28
Wasserstoff	0,1	0,5	0,21	0,15	0,18
Stickstoff	64,8	66,5	54,58	57,22	56,30
Summe	100	100	100	100	100
1 Kilogr. Gas gibt W.-E.	841	920	688	1087	923

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *263.

2) J. v. Ehrenwerth: Die Regenerirung der Hochofengase. (Leipzig 1883. A. Felix.)

Um nun die obigen 20,6 Th. Kohlensäure der Gichtgase wieder in Kohlenoxyd überzuführen, sind theoretisch 5,62 Th. Kohlenstoff erforderlich, ausserdem aber auch an Reductionswärme 17613 W.-E. für je 100 Kilogrm. Hochofengase. Es wird nun aber angenommen, dass praktisch ein Gas gewonnen werde, welches 8,37 Gew.- oder 5,3 Vol.-Proc. Kohlensäure enthält. Hierzu wären erforderlich 9684 W.-E., oder wenn 30 Proc. der erzeugten Wärme verloren gingen, 13834 W.-E. Um diese zu erzeugen, müssten Kohlen ebenfalls im obigen Verhältnisse $CO_2 : CO = 0,55$ vergast werden, oder 86,7 Proc. zu Kohlenoxyd. 13,3 Proc. zu Kohlensäure, so dass 1 Kilogrm. Kohlenstoff nur 3219 W.-E. entwickelt. Es sind dann für 100 Kilogrm. Gichtgase erforderlich: für die Regeneration 3,09 Kilogrm., für die Wärmeerzeugung 4,30 Kilogrm. Kohlenstoff oder 9,24 Kilogrm. Koks. — Zur Ausführung dieser Regeneration sollen Schachtöfen verwendet werden, welche durch den Gichtverschluss *F* (Fig. 405 und 406) mit Koks, Holzkohlen o. dergl. gefüllt werden. Durch die Leitung *w* und die Formen *v* wird Luft eingeblasen; die Gichtgase gelangen durch Leitung *g* und Formen *e* in den Ofen, während die regenerirten Gase bei *G* entweichen. Soll die Schlacke bei *s* durch Abstechen entfernt werden, so werden die Windformen dem Boden ziemlich nahe gelegt, um die Schlacke flüssig zu erhalten. Die Gasformen können etwa 10 bis 20 Centimeter höher liegen oder auch wohl unter den Windformen oder neben diesen, in welchem Falle man denselben am besten sehr breite Querschnitte gibt, so dass die Einströmung auf einem grossen Theile des Umfanges des Regenerators erfolgt. — Will man nicht ununterbrochen arbeiten, was in mancher Richtung Vortheile bietet, so kann derselbe Regenerator verwendet werden; derselbe wird dann abwechselnd durch Wind geheizt, wenn der Apparat entsprechend heiss ist, der Wind bis auf eine sehr geringe Menge eingestellt und dann durch Durchleiten der Gase deren Regenerirung bewirkt. Ist der Apparat hierdurch wieder so abgekühlt, dass die Regenerirung leidet, so folgt abermals die Heizung u. s. f. Bei ununterbrochenem Betriebe müssen mindestens 2 Regeneratoren vorhanden sein, wovon der eine geheizt wird, während der andere regenerirt. Es wäre aber

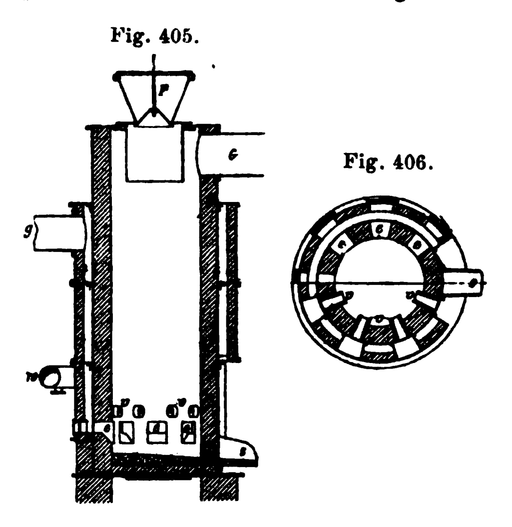


Fig. 405. Fig. 406.

zweckmässig, mehrere Apparate, etwa 3 bis 4, anzulegen, wodurch man nebst anderen Vortheilen, an Gleichmässigkeit der Gase gewinnt. Während der Heizung wirkt der Regenerator wie ein gewöhnlicher Generator, die Gase werden daher auch mit den anderen zusammengeleitet und verwendet. — Ehrenwerth hält diese Regenerirung besonders wichtig für solche Anlagen, welche einen Theil der Gichtgase unbenutzt entweichen lassen, welche also, wie viele alpinen Holzkohlen-Hochöfen Wasser als Betriebskraft verwenden. Die regenerirten Hochofengase sollen namentlich für das Siemens-Martin-Verfahren verwendet werden. — (Die Angabe, dass die Regenerirung von 100 Kilogrm. Gichtgasen mit 9,24 Kilogrm. Koks ausführbar sei, ist wohl zu niedrig gegriffen. Die Gase der meisten Hochöfen enthalten erhebliche Mengen Wasserdampf; wird dieser Dampf durch Abkühlung ausgeschieden, so geht damit die Eigenwärme der Gase verloren; wird der Dampf aber mit zur Regeneration geführt, so erfordert derselbe erheblichen Brennstoffaufwand, welcher nur zum Theile wieder verwerthbar ist. Immerhin ist dieser Vorschlag der Regenerirung der Hochofengase bemerkenswerth.)

F. Lürmann[1]) macht den Vorschlag, die regenerirten Hochofengase wieder in den Hochofen einzublasen. Danach hat das Gemenge der Gase, welches im Hochofen theils durch Einblasen von atmosphärischer Luft und theils durch Einblasen der Gichtgase entstehen würde, weniger Stickstoffgehalt als die bisher zur Reduction der Erze benutzten, allein durch Vergasung von Kohlenstoff mit atmosphärischer Luft entstandenen Gase. Dieses Gasgemenge mit geringem Stickstoffgehalt nimmt in der Reductionszone des Hochofens den entsprechenden Sauerstoffgehalt aus den Erzen und weiter Kohlensäure aus der Beschickung auf und kommt als Gichtgas mit einem noch geringeren Gehalte an Stickstoff wieder in den Hochofen zurück. In diesem Kreislaufe soll sich der Stickstoffgehalt der Gichtgase und demzufolge also der in dem Hochofen zur Reduction benutzten Gase um ein Wesentliches, entsprechend dem Mitverbrauche von Gasen, verringern, die Reductionsfähigkeit derselben sich also wesentlich erhöhen lassen. Der absolute Brennmaterialverbrauch des Hochofens würde durch diesen Umstand und durch Wiederbenutzung des in den Hochofengasen enthaltenen gasförmigen Kohlenstoffes den jeweiligen Verhältnissen entsprechend vermindert werden können. Ein dem direkt verbrannten Kohlenstoffe entsprechender Antheil Gichtgase wird nach Lürmann wie bisher zu Zwecken der Winderhitzung und Dampferzeugung verwendbar bleiben.

Die Vorschläge zur Heizung und Lüftung des neuen Reichstagsgebäudes in Berlin bespricht eingehend H. Fischer[2]).

Auf eine Uebersicht neu patentirter Apparate für Heizung und Lüftung sei verwiesen[3]).

Aus den Versuchen über Wärmeüberführung von G. A.

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. 323.
2) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1884 S. *717.
3) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *185.

Hagemann[1]) geht hervor, dass die Wärmeüberführung mit der Geschwindigkeit des Wassers ganz bedeutend wächst und zwar von 891 bis 3264 W.-E. für 1 Quadratm., 1 Stunde und 1° Temperaturunterschied bei 92 Millim. bezieh. 1808 Millim. Wassergeschwindigkeit und mittleren Temperaturunterschieden, welche nur zwischen 54,2 und 45,7° schwanken. Andere Versuchsreihen, welche zur Auffindung des Einflusses des Temperaturunterschiedes dienen sollten, ergaben eine Abnahme der Wärmeüberführung mit zunehmenden Temperaturunterschieden, z. B. von 1860 bis 1278 W.-E. für 4,7 bezieh. 25,8° Temperaturunterschied und 310 bis 318 Millim. Wassergeschwindigkeit, ferner 2832 bis 1656 W.-E. für 3,6 bezieh. 18,8° Temperaturunterschied und zwischen 680 und 634 Millim. schwankender Wassergeschwindigkeit. Diese Versuche sind bei unveränderlicher Dampftemperatur (100°) gemacht. Untersuchungen, bei welchen die mittlere Wassertemperatur so viel als möglich unveränderlich erhalten und die Aenderung des Temperaturunterschiedes durch Steigerung der Dampftemperatur hervorgebracht wurde, zeigten entgegengesetztes Verhalten, indem z. B. die überführte Wärmemenge von 1956 W.-E. für 1 Quadratm., 1 Stunde und 1° Temperaturunterschied auf 2400 stieg, wenn der Temperaturunterschied von 86,2 auf 111,3° (18,1° mittlere Wasser-, 104,4° Dampf- bezieh. 26,4° mittlere Wasser-, 138,2 Dampftemperatur) stieg. Aehnliche überraschende Ergebnisse finden sich in den übrigen Versuchsreihen. Jedenfalls enthalten die bedeutsamen Hagemann'schen Versuche reichlichen Stoff zum Umstossen der bisher landläufigen Auffassung, nach welcher für die Praxis genügend genau gerechnet werde, wenn man — unbekümmert um die Wassergeschwindigkeit und die Art des Temperaturunterschiedes — die übergeführte Wärmemenge als dem Temperaturunterschiede und der Flächengrösse proportional annimmt. Für die Lufterwärmung sind die betreffenden Beweise bekanntlich schon gegeben[2]).

C. Christiansen[3]) erklärt das grössere Wärmeausstrahlungsvermögen unebener Flächen dahin, dass, wenn strahlende Wärme auf solche fällt, ein Theil der Strahlen erst nach dem zweiten oder mehrfachen Zurückwerfen die Oberfläche verlässt, also eine vergrösserte Absorption stattfindet; hieraus folge nach dem bekannten Gesetze von dem Zusammenhange zwischen Wärmeausstrahlung und Wärmeaufnahme, dass die erstere bei unebenen Flächen grösser als bei glatten sei. In Folge dieser Erklärung wird die Ausstrahlung nach verschiedenen Richtungen sehr veränderlich sein und allgemein abnehmen, je grösser der Ausfallswinkel der an dem betreffenden Körper befindlichen Unebenheiten wird. Christiansen hat durch Versuche mit einem erhitzten Messingwürfel, dessen Seiten in verschiedener Weise mit Vertiefungen

1) Nogle Wärmetransmissions-Forsög af G. A. Hagemann. (Kopenhagen 1883. Universitätsbuchhandlung G. E. C. Gad.)
2) Dingl. polyt. Journ. 252 S. 148.
3) Annal. d. Physik 21 S. 364.

versehen waren, die Mengen der von den Würfelseiten ausgestrahlten Wärme mittels der Melloni'schen Thermosäule gemessen und fand eine genügende Uebereinstimmung mit den auf Grund obiger Erklärung rechnerisch ermittelten Ergebnissen. — G. Grassi[1]) führte ebenfalls Versuche aus über die Transmission der Wärme.

Umfassende Versuche von W. C. Röntgen[2]) ergeben, dass Wasserdampf ultrarothe Strahlen (Wärme) bedeutend stärker absorbire, als dies bei Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff der Fall ist.

A. Muntz und E. Aubin[3]) haben den Gehalt der atmosphärischen Luft an verbrennbaren Kohlenstoffverbindungen dadurch bestimmt, dass sie die zuvor von Kohlensäure und Staubtheilen befreite Luft über bis zur Rothglut erhitztes Kupferoxyd leiteten und dann die gebildete Kohlensäure bestimmten, oder, um dem Einwurfe zu entgehen, die Kohlenstoff haltigen Gase könnten durch das zur Entfernung der Kohlensäure dienende Kaliumhydrat theilweise zurückgehalten werden, bestimmten sie in zwei unter gleichen Umständen aufgefangenen gleichen Luftmengen in dem einen die Kohlensäure durch mit Kaliumhydrat getränkten Bimsstein, in dem anderen erst, nachdem sie es durch eine mit Kupferoxyd und Bimsstein gefüllte Glasröhre bei Rothglut geleitet hatten.

Die durch die Verbrennung der Kohlenstoff haltigen Verbindungen gefundene Menge Kohlensäure schwankte in Paris am Conservatoire des Arts et Métier von 0,0003 bis 0,001 Vol.-Proc.; dagegen betrug dieselbe auf der Ebene von Vincennes, wo die Luft nicht wie dort durch Leuchtgas und Produkte der unvollständigen Verbrennung verunreinigt ist, nur 0,0002 bis 0,0005, im Mittel 0,00033 Vol.-Proc. Die verbrennbaren Kohlenstoffverbindungen der Luft entsprechen somit etwa 1 Proc. der fertig gebildeten Kohlensäure der Luft.

Die Frage, ob die Kohlenwasserstoffe und andere Kohlenstoff haltige Verbindung, wie z. B. der Alkohol, welche in die Luft entweichen, in den Kreislauf des organischen Lebens zurückkehren, oder ob nicht schliesslich alle Kohlensäure der Luft in diese dem Kreislauf entzogenen Verbindungen umgewandelt würde, ist zu verneinen, da durch die elektrischen Entladungen der Atmosphäre die gedachten Verbindungen verbrannt werden.

Nach M. Ballo[4]) ist bei der sogen. minimetrischen Kohlensäurebestimmung der Luft derselbe Grad der Trübung bei verschiedenen Versuchen nur sehr schwer zu erreichen. Geringere Mengen Kohlensäure werden von Kalkwasser, ohne eine deutlich sichtbare Trübung hervorzubringen, absorbirt. Es kommt hierbei nicht allein auf die Schärfe des Gesichtes an, als auch auf die Form des Absorptionsgefässes und auf die Schnelligkeit, mit welcher die Luft hindurchgepresst wird,

1) Revue univers. 16 S. 228.
2) Annal. d. Physik 23 S. 1 und 259.
3) Compt. rend. 99 S. 871.
4) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1097.

und bei so verdünnter Kohlensäure, wie die in Frage stehende, können durch zu rasches Hindurchpressen bedeutende Kohlensäuremengen in Verlust gerathen. — Schüttelt man in einer Halbliterflasche die zu untersuchende Luft mit einer gewissen Menge des mit Phenolphtaleïn roth gefärbten Kalkwassers, unter erneuertem Zusatz desselben, bis keine Entfärbung mehr erfolgt, so lässt sich auf diese Art die Kohlensäure mit annähernder Genauigkeit bestimmen. Allein ein so stark verdünntes Kalkwasser wirkt zu wenig rasch absorbirend und der Versuch erfordert $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, auch wenn man statt der gewöhnlichen Flaschen flache Feldflaschen verwendet, welche die Absorption ungemein befördern. Ballo hat deshalb anstatt Kalkwasser ein energischer wirkendes Absorptionsmittel gesucht und ist schliesslich bei einem Gemische von Kali- oder Natronlauge mit einer Chlorbaryumlösung stehen geblieben. Eine solche Lösung von genügender Verdünnung lässt sich mit Hilfe titrirter Lauge sehr schnell herstellen und die Absorption ist in etwa 10 Minuten so weit vollendet, dass die erreichte Genauigkeit für die meisten praktischen Zwecke genügt. Die Ausführung des Versuches ist einfach. Man leert die mit Wasser gefüllte Feldflasche, deren Inhalt gemessen wurde, in jenem Raume aus, dessen Luft auf ihren Kohlensäuregehalt geprüft werden soll, und verschliesst den Hals der Flasche mit einem Kautschuckstopfen. Alsdann lässt man so viel der mit Phenolphtaleïn gefärbten Flüssigkeit hinzufliessen, als dem Normalkohlensäuregehalte der Luft entspricht, und schüttelt. Ist der Kohlensäuregehalt irgend ein bedeutender, so erfolgt die Entfärbung in 1 bis 2 Minuten. Man lässt noch einmal so viel Flüssigkeit nachfliessen und schüttelt gelinde 2 Minuten. Erfolgt eine Entfärbung, so ist der Kohlensäuregehalt der Luft mehr als doppelt so gross als wie der normale; man setzt dies so lange fort, bis nach mindestens 3 Minuten Schütteln die Flüssigkeit noch deutlich roth bleibt. In einer zweiten Luftmenge kann nach dieser Vorermittelung durch kubikcentimeterweisen Zusatz der Absorptionsflüssigkeit der Kohlensäuregehalt nöthigenfalls noch genauer ermittelt werden. — Wesentlich denselben Vorschlag macht R. Blochmann[1]) (vgl. J. 1883. 1294).

Cl. Winkler zeigt in einem Vortrage, gehalten beim 2. allgemeinen deutschen Bergmannstage in Dresden am 5. September 1883, dass die in unserem Zeitalter stattfindende Massenverbrennung von Steinkohle auf die Beschaffenheit der Atmosphäre nicht in messbarer Weise einwirkt.

H. Rosicke in Berlin (*D. R. P. Nr. 25 330) beschreibt einen Luftgeschwindigkeitsmesser, welcher sich von dem von E. Lenz[2]) angegebenen dadurch unterscheidet, dass der Zeiger ausserhalb des Luftkanales liegt.

Nach F. Lux in Ludwigshafen (Engl. P. 1884 Nr. 15 970) befindet sich in einem mit eingeschliffenen Glasstopfen verschlossenen und mit

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1884 S. 1017.
2) Dingl. polyt. Journ. 175 S. 433.

Wasser, Erdöl oder einer sonstigen Flüssigkeit zur Hälfte gefüllten Glascylinder eine Art Aräometer mit sehr dünner Spindel, an deren oberem Ende eine hohle, verhältnissmässig grosse, geschlossene Glaskugel angebracht ist. Die Gewichtsveränderungen, welche diese Glaskugel innerhalb Gasen oder Dämpfen von verschiedenen specifischen Gewichten oder Drucken erleidet, verändern das hydrostatische Gleichgewicht und werden daher durch Steigen oder Sinken des Apparates angezeigt; die an der Spindel angebrachte Gradeintheilung gestattet, das betreffende specifische Gewicht oder den Druck unmittelbar abzulesen. Der Glascylinder ist mit 2 Ansätzen zum Zu- und Ableiten der zu prüfenden Gase oder Dämpfe versehen, so dass dieselben fortwährend durch den Apparat hindurchgeleitet und deren Eigengewichte oder Drucke in jedem Augenblicke und ohne weitere Arbeit abgelesen werden können.

H. Fischer[1]) bespricht die Schöpfstellen für frische Luft.

Versuche von J. Aitken[2]) zeigen, dass der Staub von einer heissen Oberfläche abgestossen und von einer kalten angezogen wird. Bei anderen Versuchen werden die Theilchen lebhaft von einem heissen Draht abgestossen und zu einer kalten Oberfläche hingezogen, an der sie mit einiger Kraft hängen. Eine heisse feuchte Oberfläche stösst den Staub weit kräftiger ab, als eine heisse trockene. Hieraus ist zu schliessen, dass die Oberflächen unserer Bronchien den Staub abstossen, welcher in der durch sie gehenden Luft vorhanden ist. Die Wärme und Verdunstung in den Lungenwegen sucht demnach ihre Oberfläche rein zu erhalten und sie vor Verunreinigung zu bewahren. Aitken meint, dass hierdurch sich ein Theil der Wirkung von scheinbar so verschiedenen klimatischen Kurorten wie Davos und Madeira erklärt. Um die Luft zu filtriren, lässt der Verf. sie durch einen engen Kanal gehen, dessen eine Seite heiss und dessen andere kalt ist; die Luft verlässt die Röhre ganz staubfrei, indem sich aller Staub auf der kalten Seite absetzt. Aus diesen Beobachtungen erklären sich eine Reihe Thatsachen des gewöhnlichen Lebens, z. B. dass warme Zimmer, die mit Oefen geheizt werden, staubiger sind, als solche, in denen offenes Feuer brennt. Zur Demonstration der scheinbaren Anziehung von kalten Flächen auf den Staub taucht man einen kalten und einen warmen Spiegel in einer Entfernung von 3 bis 4 Millim. voneinander in einen mit Staub, der durch Verbrennen von Magnesium erzeugt ist, gefüllten Raum. Nach kurzer Zeit ist der kalte Spiegel ganz weiss, der warme ganz rein. Die Abstossung des Staubes führt Aitken auf die Diffusion der heissen und kalten Moleküle zurück. Die von der heissen Oberfläche kommenden haben eine grössere Energie als die zu ihr hingehenden, und die Theilchen werden in der Bewegungsrichtung des heissen Moleküles fortgetrieben.

1) Dingl. polyt. Journ. 253 S. 385.
2) Roy. Soc. Edinb. 20. Jan. 1884.

W. Rückert in Liebenwalde (D. R. P. Nr. 28 520) empfiehlt zur Anzeige der Luftfeuchtigkeit Gemische von Gelatine mit Chlorkobalt, Chlorkupfer und salpetersaurem Nickeloxydul. Ein Gemenge von 1 Th. Chlorkobalt, 10 Th. Gelatine und 100 Th. Wasser gibt blaue, von 1 Th. Chlorkupfer, 10 Th. Gelatine und 100 Th. Wasser gibt gelbe, von 1 Th. Chlorkobalt, 0,75 Th. salpetersaurem Nickeloxydul, 0,25 Th. Chlorkupfer, 20 Th. Gelatine und 200 Th. Wasser liefert grüne Farben. Wenn man Tapeten und Fensterscheiben damit überzieht, so erlangen dieselben die Eigenschaft, lichtregulirend zu wirken, indem die Flächen bei trübem Wetter farblos sind, bei hellem lichtdämpfende Farben hervorbringen. Zur Herstellung von Glastransparenten, welche sich selbst färben, löst man 2 Grm. Gelatine in 12 Kubikcentim. Wasser und überzieht damit die Rückseite des Transparentes, am passendsten eine Landschaft von 150 Quadratcentim. Flächeninhalt. Noch feucht trägt man die Präparate auf die erstarrte Gelatine, von welcher man 1 Th. in 3 Th. Wasser gelöst hat, mit dem Pinsel auf.

Anfangs des Jahres 1881 wurden auf Anordnung der sächsischen Regierung für 40 Lehranstalten Erörterungen und Beobachtungen angestellt, deren Ergebnisse hier kurz zusammengestellt sind[1]). Es betrugen die Kosten im Mittel für die Heiz- und Ventilationseinrichtungen auf je 100 Kubikm. beheizten Raum berechnet:

	Einrichtungskosten	Heizaufwand für Tag
Bei der Sulzer'schen Dampfwasserluftheizung	642,16 Mark	0,15 Mark
„ „ Heisswasserheizung	346,89	0,17
„ „ Kelling'schen Luftheizung	270,97	0,16
„ „ gewöhnlichen Ofenheizung . . .	85,90	0,22

Hierbei ist von den Anstalten mit gemischten Heizsystemen, sowie von der eine Ausnahme bildenden Heizanlage des Polytechnikums in Dresden abgesehen. Ferner ergaben sich für die Wirksamkeit der Heiz- und Ventilationsanlagen in hygienischer Beziehung folgende mittlere Resultate bezüglich der beheizten Räume:

	Temperatur		Kohlensäuregehalt der Zimmerluft		Relative Feuchtigkeit der Zimmerluft	
	Morgens	Mittags	Morgens Proc.	Mittags Proc.	Morgens Proc.	Mittags Proc.
Bei der Luftheizung . .	17,8°	19,0°	0,087	0,184	49,4	51,8
Bei der Heisswasserheizung	17,5	20,0	0,098	0,233	40,1	47,1
Bei der gewöhnlichen Ofenheizung . .	14,9	18,5	0,108	0,264	52,7	57,9

1) Archiv f. Hygiene 1883 S. 305.

Diese Beobachtungen wurden Morgens kurz vor Beginn und Mittags kurz vor Schluss des Unterrichtes vorgenommen. Die Beurtheilung der Güte der einzelnen Anlagen erfolgt im vorliegenden Berichte auf Grund folgender Normalzahlen: Die Temperatur soll Morgens wie Mittags nicht unter 17,5° und nicht über 20° betragen; der Kohlensäuregehalt der Luft soll bei Beginn des Unterrichtes etwa 8 und am Schlusse desselben etwa 20 auf 10000 Th. Luft ergeben; als zulässiges Mindestmaass der relativen Feuchtigkeit der Zimmerluft sollen 50 Proc. gelten. Es ist noch zu bemerken, dass bei den mit Heisswasserheizung und gewöhnlicher Ofenheizung versehenen Anstalten nur in wenigen Fällen eine genügende Lüftungseinrichtung angeordnet ist und vielfach eine Lufterneuerung nur durch zeitweises Oeffnen von Fenstern oder Jalousieklappen an den Thüren erreicht wird. Im Allgemeinen ergab sich bei den mitgetheilten Untersuchungen, welche im Winter 1881/82 mit nahezu gleichen Resultaten wiederholt wurden, dass jedes der drei in den untersuchten Staatslehranstalten vertretenen Heizsysteme den hygienischen Anforderungen zu entsprechen vermag, da sich bei jedem Systeme Anstalten fanden, welche in allen Beziehungen den gestellten Normalbedingungen entsprachen, so bei der Luftheizung das Polytechnikum zu Dresden, bei der Heisswasserheizung das neue Gebäude des Schullehrerseminars zu Grimma und bei der Ofenheizung die Seminare zu Waldenburg und Callnberg.

Eine Uebersicht der neueren Gasfeuerungen auf Grund eigener Versuche folgt im nächsten Berichte [1].

Nach J. Winckelmann in Augsburg (D. R. P. Nr. 25106) erhält man ein Feuerlöschpulver durch Mischung von 5 Th. oxalsaurem Kali und 5 Th. Borax mit 35 Th. Magnesium-, 20 Th. Ammoniumchlorid, 25 Th. Chlornatrium nebst 10 Th. Ammonalaun.

Nach A. Arnhardt in München (D. R. P. Nr. 26862) wird zur Herstellung einer feuersicheren Masse gemahlenes Stroh mit Wasser befeuchtet, mit Wasserglas versetzt und geknetet, bis die Mischung breiartig geworden ist. Diesen breiartigen Teig lässt man 10 Stunden stehen, bis er so fest geworden ist, dass man denselben noch leicht in Formen verarbeiten kann. Die Formen werden mit Rüböl eingestrichen und die Masse hineingepresst. Die gepressten Stücke kommen dann in einen Trockenraum, wo sie bei 30° getrocknet werden (vergl. J. 1882. 1136).

Feuermelder wurden von F. Kaufhold u. A. [2]) angegeben.

Zündstoffe.

Die Erzeugung von Feuer bespricht A. de Rochas [3]). Nach dem Hymen der Veda haben unsere Vorfahren beobachtet, wie beim

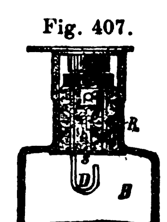
---

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chem. Technologie der Brennstoffe.
2) Dingl. polyt. Journ. 251 S. 164; 252 S. *322; 253 S. 134 und *329; 254 S. 313.
3) La Nature 1884 S. 381.

Reiben der trockenen Aeste im Sturme Funken aufblitzten und daraus gelernt, durch Reiben von hartem und weichem Holze Feuer anzuzünden. Diese Methode existirt bekanntlich noch bei vielen wilden Völkerschaften. Auch Linsen werden schon im Alterthume zum Anzünden benutzt; so fand sich z. B. eine planconvexe Linse in den Ruinen von Ninive und Aristophanes erwähnt dieselbe in den „Wolken". Den Etruskern schrieb man die Kunst zu, den Blitz zu lenken, und erzählt Servius (Aen. 12, S. 200), dass die Menschen in alter Zeit ihre Opfer durch das Feuer des Blitzes in Brand stecken liessen. Tullus Hostilius soll dabei vom Blitz erschlagen worden sein, als er nicht alle Vorschriften von Numa befolgte.

Bei dem Platinafeuerzeug von K. Walter in Berlin (*D. R. P. Nr. 25 379) befindet sich, um ein Eindringen von mitfortgerissener saurer Flüssigkeit in den Zündmechanismus zu verhindern, im Halse des Glascylinders *B* (Fig. 407) der Trockenraum *R*, welcher mit trocknenden Substanzen, z. B. entfetteter Watte mit Chlorcalcium angefüllt ist. Der den Zinkkolben tragende Haken *D* ist nicht, wie bisher üblich, an dem untern Ende der Schraubenspindel *E*, sondern an der den Trockenraum abschliessenden Platte *s* befestigt.

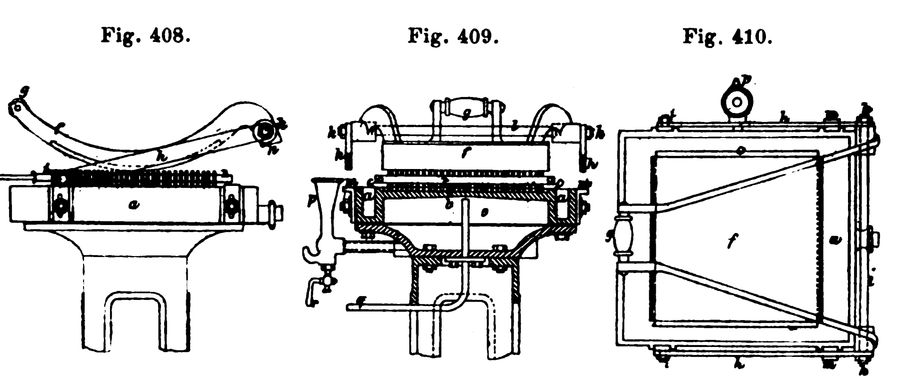
Fig. 407.



Zum Ersatze der Handarbeit beim Tunken von Zündhölzern ist von Wilh. Holmström in Westervik (*D. R. P. Nr. 25 788) eine Maschine angegeben worden, welche diese Arbeit ebenso vollkommen ausführen soll. Beim Tunken der Hölzchen genügt es nicht, dieselben — in den Rahmen eingelegt — einfach in die Lösung der Zündmasse einzutauchen; die Hölzchen müssen vielmehr in derselben etwas hin und her bewegt werden, damit sich die Masse an den Köpfen auch an den Seiten gleichmässig ansetzt, indem dieselbe sonst nicht genügend fest haftet. Um bei der vorliegenden Maschine den gleichen Erfolg zu erzielen, werden die Rahmen, welche die eingeklemmten Hölzchen enthalten, über drei oder mehr Walzen hinbewegt, welche theilweise in die Masse eintauchen und die letztere in einer hinreichend dicken Schicht, welche an dem Walzenumfange haften bleibt, nach oben bringen und gegen die Enden der darüber hin geführten Hölzchen pressen. Die Walzen sind dabei theilweise so gegen die letzteren eingestellt, dass ihre Drehrichtung gegen die Kanten der Hölzchen gerichtet ist und derart die gegen letztere geführte Masse von jeder Walze an je zwei Seiten des quadratischen Hölzchens angepresst wird. Dies wird z. B. dadurch erreicht, dass man die Walzen schräg gegen die Bewegungsrichtung der Hölzchen lagert. Die einzelnen Hölzchen werden in bekannter Weise zwischen Holzschienen in einem nahezu quadratischen Rahmen eingespannt, welche Rahmen, dann zwischen den Seitenwangen der Maschine hängend, durch endlose Bänder über die Auftragwalzen, welche in den die Zündmasse enthaltenden Wannen sich drehen, hingezogen und hierbei durch Federn auf die Walzen niedergedrückt werden.

Der Tunkapparat von A. Roller in Berlin (*D. R. P. Nr. 26 650) hat eine besondere Einrichtung, um das gleichmässige Auftragen der Zündmasse auf die Hölzchen zu erzielen. Die Zündmasse befindet sich in einer gusseisernen Pfanne *a* (Fig. 408 bis 410); in der Mitte derselben ist eine erhöhte, abgehobelte Platte *b* in zwei Leisten *c* angebracht, auf welcher mittels eines Linealés die Zündmasseschicht in bekannter Weise aufgetragen wird. In diese gleichmässig

Fig. 408. Fig. 409. Fig. 410.



dicke Schicht werden die in Rahmen *z* gespannten Hölzchen mit der zu tunkenden Seite hineingelegt. Um alle Hölzchen, selbst bei mangelhaft eingelegten oder krumm gespannten Rahmen, gleich tief zu tunken, wird die gebogene Platte *f* am Griffe *g* gefasst und über den gefüllten Rahmen herübergewalzt, wobei das Gewicht der Platte *f* etwaige aus der Ebene hervorstehende Hölzchen hinunterschiebt, sämmtliche Hölzchen des Rahmens auch sicher bis auf die gehobelte Fläche der Tunkplatte *b* herunterdrückt. Zur Führung der Pressplatte *f* dienen die zwei Gegenlenker *h*, welche sich um die Zapfen *i* drehen und den Gelenkpunkt *k* in einem der Cycloide angenäherten Kreisbogen führen. In der Ruhestellung steht die Pressplatte *f* in etwa lothrechter Lage hinter dem Tunktische, indem sich die Gegenlenker *h* auf die Winkel *m* auflegen, die Pressplatte *f* sich um den Verbindungsbolzen *l* dreht und die Knaggen *n* sich an der Pfannenwand stützen. Der hohle Raum *o* der Tunkpfanne, unten durch den Fuss geschlossen, dient zur etwaigen Anwärmung der Zündmasse durch warmes Wasser, Dämpfe, heisse Luft o. dergl. Der Trichter *p* dient zum Einfüllen des warmen Wassers bez. zum Ablassen des kalt gewordenen mittels des Hahnes *r*. Das Röhrchen *q* dient zum Aus- und Einlassen der Luft beim Füllen bez. Entleeren und gleichzeitig als Ueberlaufrohr.

H. Arlow in Neupest (*D. R. P. Nr. 22 308) verwendet bei seiner Anlage zur Herstellung von Zündhölzern zwei Bänder ohne Ende, welche die Hölzchen in regelmässigen Abständen zwischen sich fassen und den verschiedenen Theilen der Maschine zuführen, damit die

Hölzchen selbstthätig nach und nach angewärmt, paraffinirt, getunkt, getrocknet und schliesslich abgelegt werden[1]).

G. Sebold in Durlach (*D. R. P. Nr. 26937) beschreibt eine Maschine zum Einlegen von flachen Hölzchen in Rahmen[2]. — W. H. Sisum in Brooklyn (*D. R. P. Nr. 27796) eine Maschine zum Bündeln von Zündhölzern.

Elektricität.

In Betreff der elektrischen Maasseinheiten hat die erste Commission der Elektrischen Conferenz, welche im April und Mai wieder in Paris getagt hat, folgende Beschlüsse gefasst: 1) Das gesetzliche Ohm (Ohm legal) ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 Quadratmillim. Querschnitt und 106 Centim. Länge bei der Schmelztemperatur des Eises. 2) Die Conferenz wünscht, dass die französische Regierung diesen Beschluss den verschiedenen Staaten mittheilen und dessen internationale Annahme empfehlen möge. 3) Die Conferenz empfiehlt die Annahme von Urnormalmaassen aus Quecksilber nach diesem Beschlusse und im Zusammenhange damit die Anwendung von nach denselben hergestellten und eben für den Gebrauch bestimmten (secundären) Widerstandskästen aus starren Legirungen, welche oft unter einander und mit den Urmaassen verglichen werden sollen. 4) Das Ampère ist der Strom, dessen absolutes Maass $= 10^{-1}$ in elektromagnetischen Einheiten des Centimeter-Gramm-Sekundensystemes ist. 5) Das Volt ist die elektromotorische Kraft, welche den Strom von 1 Ampère in einem Leiter von 1 gesetzlichem Ohm Widerstand zu erhalten vermag (vgl. J. 1882. 1154).

Nach den umfassenden Versuchen von F. und W. Kohlrausch[3]) über das elektrochemische Aequivalent des Silbers schlägt der Strom von 1 Ampère sekundlich 1,1183 Milligrm. Silber oder 0,3281 Milligrm. Kupfer nieder und zersetzt 0,09328 Milligrm. Wasser (vgl. J. 1883. 1298).

Nach umfassenden Versuchen von H. F. Weber[4]) entspricht 1 Ohm dem Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 Quadratmillim. Querschnitt und 105,32 Centim. Länge bei 0°.

F. Kohlenrausch[5]) beschreibt ein Federgalvanometer für technische Zwecke (dasselbe entspricht seinem Zwecke recht gut, nur muss man sich hüten, stärkere Ströme hindurchzuschicken als die, für welche es bestimmt ist. In jeder Beziehung empfehlenswerth ist das Torsionsgalvanometer von Siemens und Halske)[6]).

---

1) Dingl. polyt. Journ. 251 S. *536.
2) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *239.
3) Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1884.
4) Beibl. zu d. Annal. d. Phys. 1884 S. 840.
5) Dingl. polyt. Journ. 253 S. *29.
6) Elektrotechn. Zeitschrift 1883 S. *195.

L. Weiller[1]) hat der Société internationale des Electriciens in Paris Mittheilungen über eine Reihe von Versuchen gemacht, welche theils in seiner Fabrik in Angoulême, theils in der Fabrik von Bréguet angestellt worden sind. Die Versuche wurden mit den besonders vorbereiteten Stäben ausgeführt. Dieselben wurden mit 13 Millim. Durchmesser gegossen, derart abgetrennt, dass sich das Korn auf dem Bruche erkennen liess, und zu Draht gezogen, wenn das Metall es erlaubte. Die Länge wurde bei den Versuchen dadurch festgestellt, dass die Stäbe in V-förmige Schneiden gelegt wurden, welche in unveränderlicher Entfernung von einander angebracht waren und als Stromzuleiter dienten. Die Versuche ergaben als specifisches Leitungsvermögen für:

Reines Silber	100
Reines Kupfer	100
Siliciumbronze-Telegraphendraht	98
Legirung aus 1 Th. Kupfer und 1 Th. Silber	86,65
Reines Gold	78
Reines Aluminium	54,2
Siliciumbronze-Telephondraht	35
Reines Zink	29,9
Phosphorbronze-Telephondraht	29
Legirung aus 1 Th. Gold und 1 Th. Silber	16,1
Schwedisches Eisen	16
Reines Bancazinn	15,45
Aluminiumbronze zu 10 Proc.	12,6
Siemens-Stahl	12
Reines Platin	10,6
Reines Blei	8,88
Reines Nickel	7,89
Antimon	3,88

Der reine Silberdraht von 1 Millim. Durchmesser besitzt bei 0° einen Widerstand von 19,37 Ohm auf 1 Kilom.

Nach A. Bartoli[2]) leiten feste Kohlenstoffverbindungen, wenn sie auf eine unweit ihres Schmelzpunktes liegende Temperatur erhitzt werden, den elektrischen Strom nicht, wenigstens gilt dies von denjenigen, die vor dem Schmelzen erweichen. Durch Lösen einer festen leitenden Substanz in eine nicht leitende Flüssigkeit wird letztere leitend. Aus diesem Grunde werden einige leicht sauer werdende Kohlenwasserstoffe, wenn sie längere Zeit mit der Luft in Berührung waren, leitend. Eine nicht leitende Flüssigkeit bleibt auch beim Erwärmen nichtleitend, wogegen die Leitungsfähigkeit einer leitenden Flüssigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Nichtleitend sind folgende Verbindungen im flüssigen Zustande: Alle Kohlenwasserstoffe, sowie die aus denselben durch Substitution von Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod und Cyan entstehenden Produkte, ferner die Halogenverbindungen und Cyanüre der Alkoholradicale, sowie die Oxyde der organischen Radicale und die einfachen und die zusammengesetzten Aether. Leiter der Elektricität

1) Rev. industr. 1884 S. 242.
2) Atti della Accad. dei Lincei 1884 S. 334; Chem. Centralh. 1884 S. 785.

sind: das Wasser, die Alkohole, Aldehyde, Acetone, Säuren, Anhydride, Chinone, Phenole, das flüssige Ammoniak, die Amine und alle aus letzterem durch Ersetzung des negativen Elementes durch Halogenatome entstehenden Verbindungen.

Nach Foussereau[1]) beträgt der Widerstand geschmolzener Salze in Ohms:

	KNO_3		$NaNO_3$		NH_4NO_3		KCl	$ZnCl_2$	
Temp.	329	355	300	356	154	186	359	258	310
W	1,66	1,31	2,27	1,50	3,09	2,09	4,19	4,47	2,90

Die geschmolzenen Salze leiten also weit besser als die kalten Salzlösungen. Beim Ausfluss aus Capillarröhren, z. B. bei einem Gemisch von 1 Aeq. KNO_3 und 1 Aeq. $NaNO_3$, welches bei 219° schmilzt, ergab sich die Reibung *f* und der Widerstand:

Temp.	232	261	283	306	332	355
W	2,16	1,69	1,41	1,25	1,03	0,86
f	4,041	3,344	2,855	2,335	1,881	1,642
f/W	1,871	1,979	2,025	1,868	1,826	1,905

Feste Salze leiten nicht besser als Glas.

C. Höpfner in Berlin (*D. R. P. Nr. 30222) behauptet, bei der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle seien die durch die Polarisation begründeten Schwierigkeiten einer vortheilhaften Anwendung der Elektricität in der chemischen Grossindustrie bisher hinderlich gewesen. Er will nun eine Polarisation durch Benutzung depolarisirender Stoffe an der Kathode bezw. durch Bewegung der Elektrolyte beseitigen, wodurch es gelingen soll, in vortheilhafter Weise Chloride zu zersetzen und das hierbei auftretende Chlor in mannigfachster Weise nutzbar zu machen. — Um z. B. Chlor auf direktem Wege elektrolytisch aus einem beliebigen Chlorid, z. B. Kochsalz, darzustellen, verwendet man nach seiner Angabe in der Lösung des Chlorids als Anode irgend eine durch Chlor nicht angreifbare, leitende Substanz, wie Kohle oder Braunstein u. dgl., und lässt an ihr die Chloridlösung ununterbrochen zu- und abfliessen, wodurch das freiwerdende Chlor fortgeführt wird. Die polarisirende und den Strom schwächende Ausscheidung von Wasserstoff an der Kathode soll dadurch vermieden werden, dass die letztere, welche aus Blei, Kupfer, Eisen oder anderem leichten Material bestehen kann, von einer Substanz umgeben bezw. bedeckt wird, welche die Polarisation verhindert, z. B. Salpetersäure, Mangansäure, Chromsäure und die Lösungen der Oxydsalze des Eisens, Mangans, Quecksilbers u. dgl. oder solche Salze, welche Metalle abscheiden, Goldchlorid, Kupfersulfat und Natriumplumbat u. s. f.

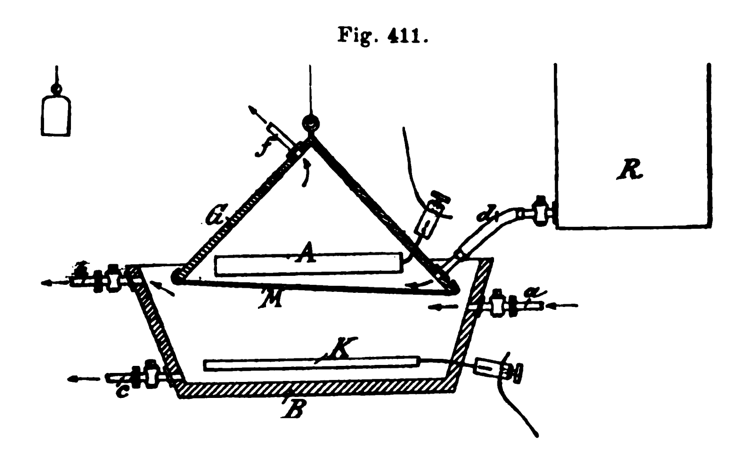
Mit besonderem Vortheil soll die Depolarisation der Kathode aber auch durch in Wasser unlösliche Stoffe erfolgen, welche durch Alkalimetall bezw. Wasserstoff reducirbar sind, z. B. Chloride, Sulfate, kohlen-

1) Compt. rend. 98 S. 1325.

saure und andere Salze schwerer Metalle, ferner Sulfide, wie Bleiglanz oder Schwefelkies u. dgl., endlich hauptsächlich die Oxyde der schweren Metalle, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Zinnstein u. dgl., Magneteisen u. A., besonders aber Bleisuperoxyd oder Mennige. Bei Benutzung fester Depolarisationsmittel dient als elektrolytische Flüssigkeit der Kathode eine Kochsalzlösung oder die Lösung eines anderen Chlorids. — Bei Ausführung des Verfahrens stehen die Elektroden senkrecht neben einander bezw. in einander oder sie werden über einander angebracht. Die Kathode mit ihrer Mennigebedeckung liegt dann unterhalb der chlorentwickelnden Anode. —

In Fig. 411 befinden sich die Elektroden über einander, und zwar liegt die Kathode *K* am Boden des Behälters *B*, der mit einer oberen

Fig. 411.



Zuflussöffnung *a* sowie einer oberen und unteren Abflussöffnung *b* und *c* versehen ist. Die obere Abflussöffnung dient zur Ermöglichung der Circulation, wenn solche Verwendung finden soll, die untere zur Entleerung des Behälters. — In den Elektrolyt der Kathode ist der kasten- oder trichterförmige Chlorgenerator *G* eingetaucht, welcher unten durch eine Membran *M* geschlossen ist, oberhalb welcher sich die Anode befindet. Die zu chlorirende Flüssigkeit tritt aus dem Behälter *B* durch Rohr *d* in die Glocke *G* unterhalb der Anode ein und verlässt dieselbe durch Rohr *f*. Unter allen Umständen ist dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeiten der beiden Pole sich nicht vermischen. — Je nach der angewendeten Depolarisationssubstanz bildet sich an der Kathode entweder ein Natriumsalz, kohlensaures Natron bei Anwendung von kohlensaurem Blei, phosphorsaures Natron bei Anwendung von phosphorsaurem Blei, oder es bildet sich bei Anwendung von Sulfiden und Oxyden Natriumhydroxyd bezw. Natriumhydrosulfid. Diese können von Zeit zu Zeit abgelassen und zu den verschiedensten Zwecken verwendet werden. — Von besonderer Wichtigkeit soll die direkte Gewinnung von Natron-

lauge sein, welche bei genügender Vorsicht angeblich in reinem Zustande erzeugt werden kann. Diejenigen Theile des Apparates, welche mit der alkalischen Lauge der Kathode in Berührung kommen, werden zweckmässig aus Eisen oder anderem widerstandsfähigen Material hergestellt; diejenigen Theile dagegen, an denen freies Chlor auftritt, müssen aus möglichst säurefestem Material bestehen. Die Membranen werden aus porös gebranntem Thon, Asbest, Schlackenwolle, Pergamentpapier oder anderem gegen Säuren bezw. Alkalien widerstandsfähigen Material hergestellt. Statt freies Chlor zu erzeugen, kann man auch eine Oxydation bezw. Chlorirung dadurch erzielen, dass mit der Chloridlauge die zu chlorirende Substanz an der Anode langsam vorübergeführt wird. In dieser Weise soll es möglich sein, Chlorsauerstoffsalze herzustellen, dadurch, dass der Kochsalzlauge an der Anode Alkalihydrat zugeführt wird, ferner wird es ermöglicht, das für die Extraction von Metallen wichtige Eisenchlorid aus dem Chlorür zu bilden, endlich können in dieser Weise auch organische Substanzen, wie Alkohol, chlorirt werden. — In dieser Weise soll es auch möglich sein, eisenchlorürhaltige Abfalllaugen sowie Manganchlorür, Chlorcalcium u. dgl. zu verwerthen, Jod aus Jodiden, Brom aus Bromiden, Aetzkali aus Chlorkalium zu gewinnen u. s. w.

(Entsprechende Vorschläge zur Gewinnung von Alkalien und Chlor wurden bereits von Wastchuk (J. 1880. 306) und Wollheim (J. 1882. 367) gemacht, bis jetzt ohne praktische Erfolge, weil offenbar in dieser Weise reine Alkalilaugen nicht zu erhalten sind. In wie weit das entwickelte Chlor die Kosten decken kann, ergibt sich aus der Erwägung, dass man für Pferdestärke und Stunde nicht mehr als 3 Grammenäquivalente wird zersetzen können, somit 106,5 Grm. Chlor erzielen würde. Die von Höpfner vorgeschlagenen depolarisirenden Stoffe dürften die Sache kaum vortheilhafter gestalten, da für jedes Aequivalent freigewordenes Chlor, z. B. auch den verwendeten Braunstein, ein Aequivalent Sauerstoff entzogen wird, d. h. es ist eben so viel Braunstein erforderlich, als wenn man denselben direkt mit Salzsäure behandelt, ohne Mitwirkung des Stromes. F.)

Nach einem ferneren Vorschlage Höpfner's (D. R. P. Nr. 30414) soll zur Gewinnung von metallischem Natrium Kochsalz in einem Tiegel geschmolzen werden, auf dessen Boden sich eine Schicht Kupfer oder Silber befindet. Die Seitenwände des Tiegels bestehen aus nicht leitendem Material. Die Metallschicht am Boden des Tiegels soll als Anode dienen und wird deshalb durch einen von unten oder von der Seite eingeführten Eisen- oder Kupferdraht mit dem entsprechenden Pol der galvanischen Batterie oder Dynamomaschine in Verbindung gesetzt. Wird nun der Strom dadurch geschlossen, dass die aus Kohle oder einem Metall bestehende Kathode in das geschmolzene Chlorid von oben eingetaucht wird, so beginnt eine lebhafte Abscheidung von metallischem Natrium, während sich hier das leichte Metall oben abscheidet, geht das Chlor nach unten zum Metall und bildet Chlorid, welches bei der hohen

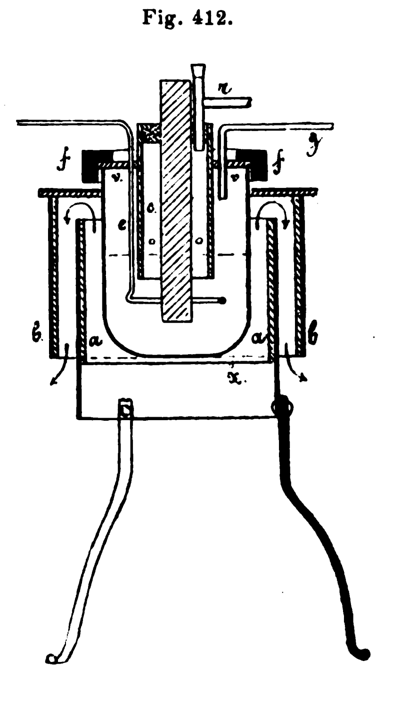
Temperatur schmilzt und bei andauerndem Strom die elektrolytische Flüssigkeit der Anode darstellt. Ebenso wie das Natrium sollen auch andere Alkalien und Erdmetalle aus den Chloriden und sonstigen schmelzbaren Verbindungen derselben dargestellt werden. So z. B. Magnesium oder Aluminium.

(Auch dieses Verfahren verspricht keinen Vortheil, da für je 23 Th. Natrium, 63,5 oder 31,75 Th. Kupfer, je nachdem Cu_2Cl_2 oder $CuCl_2$ gebildet wird, oder aber 107 Th. Silber erforderlich sind. Damit ist die Depolarisation, d. h. der geringere Stromverbrauch denn doch zu theuer bezahlt. F.)

J. Rogers in Milwaukee (Am. P. Nr. 296 357) will zur Herstellung von Alkalimetallen die Chloride in einem Tiegel schmelzen, aus welchem sie durch ein mit Hahn versehenes Rohr in das Zersetzungsgefäss fliessen sollen, aus welchem Chlor und Metalldämpfe getrennt entweichen, nachdem die Luft durch ein indifferentes Gas verdrängt ist (J. 1882. 121). — (Die Ueberführung des geschmolzenen Chlornatriums durch das mit Hahn versehene Verbindungsrohr halte ich für undurchführbar. F.)

Im Frühjahr 1884 hat Verf. weitere Versuche über die Herstellung und Verwendung von Magnesium aus Carnallit durch Elektrolyse ausgeführt. Um den allmählich zur Hellrothgluth gebrachten Porzellantiegel (aus der Königl. Porzellan-Manufaktur in Berlin) möglichst gleichmässig zu erhitzen, verwandte ich 2 aus Eisenblech hergestellte, innen mit Asbestpappe ausgekleidete 13 und 17 Centim. weite Ringe *a* und *b* (Fig. 412), welche unten durch 3 starke Drähte verbunden waren und auf 3 Füssen ruhten. Der auf der unteren Seite ebenfalls mit Asbestpappe bekleidete Deckel hatte eine Oeffnung, in welche der Tiegel bequem passte, wenn er auf dem mit einem Pfeifenthonrohre *x* umgebenen dicken Eisendraht ruhte. Bei untergesetztem Dreibrenner umspülten daher die heissen Gase den Tiegel gleichmässig, da sie durch den äusseren Ring *b* gezwungen waren, in der Pfeilrichtung wieder nach unten zu gehen. Wenn das Doppelsalz geschmolzen war, wurde eine runde Asbestplatte *v* aufgelegt und durch einen schweren gusseisernen Ring *f* fest über den

Fig. 412.



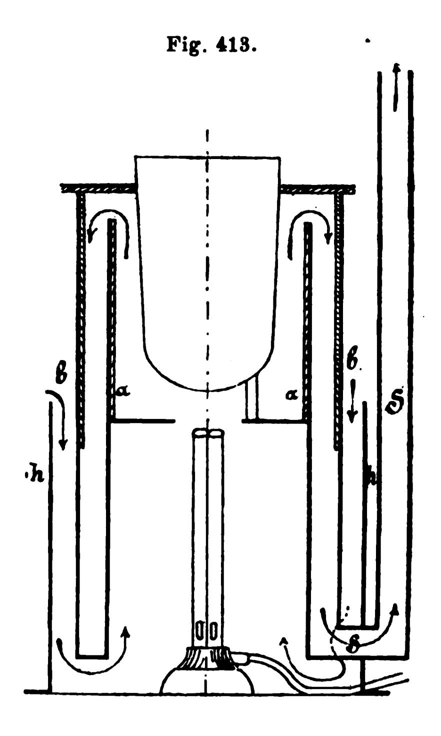
Tiegelrand gedrückt. Die Asbestplatte enthält ein Thonrohr *c* (aus einem galvanischen Elemente mit abgesprengtem Boden), in welches seitlich einige Löcher gebohrt waren. In dem Thonrohre war mit Hülfe von Asbestplatten die als positive Elektrode dienende Kohle, sowie das mit seitlichem Ansatz *r* versehene Rohr zur Abführung des Chlores befestigt. Diese Form des Rohres *r* wurde gewählt, um etwaige Verstopfungen beseitigen und nach Abheben eines aufgesetzten Stopfens mit einem Streifen Lackmuspapier sich von der Chlorentwickelung überzeugen zu können. Als negativer Pol diente ein 5 Millim. dicker Eisendraht *c*, dessen unteres Ende die Kohle ringförmig umgab. Durch Rohr *g* wurde sehr langsam reducirendes oder indifferentes Gas geleitet, welches durch Chlorcalcium getrocknet war, und durch das Rohr *r* entwich. Bei Verwendung von Leuchtgas werden natürlich Wasserstoffe und die Kohlenwasserstoffe durch das Chlor zersetzt. Zur Erzeugung der Elektricität diente eine 1pferdige Gaskraftmaschine von Gebr. Körting in Hannover, welche eine Dynamomaschine von Uppenborn und Gackenholz trieb; letztere gab bei 9 bis 10 Volt. Spannung etwa 50 Ampères. Bei Verwendung eines Tiegels wurden im Durchschnitte 35, bei 2 hinter einander geschalteten Tiegeln 22 bis 25, zusammen also 44 bis 50 Ampères nutzbar gemacht, somit stündlich bis 10 Grm. Magnesium ausgeschieden, welches sich schwammförmig auf der negativen Elektrode ansetzt, bei Hellrothgluth aber zu Kugeln bis zu Nussgrösse zusammenschmilzt, welche langsam an die Oberfläche steigen. Statt der eisernen Ringe *c* kann man als negative Elektrode auch eine Kohlenplatte verwenden, von welcher sich die Magnesiumskugeln noch leichter lösen als von dem eisernen Ringe.

Eine gleichmässig hohe Temperatur erhält man auch mit dem in Fig. 413 skizzirten Ofen ($^1/_8$ n. Gr.), welcher ebenfalls wesentlich aus zwei Eisenblechcylindern *a* und *b* besteht, die, wie auch der Deckel, innen mit Asbestpappe ausgekleidet sind. Durch den äusseren Mantel *h* wird die Verbrennungsluft gezwungen, in dem ringförmigen Raum zwischen *h* und *b* nach unten zu gehen, in dem weiten Raume, in dessen Mitte der Brenner steht, sich weiter vorzuwärmen, um durch die Oeffnung in der Scheidewand über der Brennermündung zur Flamme zu treten. Die Flamme umspielt den auf 3 Chamottefüssen ruhenden Tiegel, geht zwischen *a* und *b* nach unten, die Gase geben die Wärme an die umgebende Luft ab und entweichen durch Schornstein *s*, oder besser noch durch zwei gegenüberstehende (vgl. S. 1296).

In dieser Weise ausgeführt, eignet sich die Herstellung des Magnesiums auch zu einem Vorlesungsversuch. Auf eine ganze Reihe weiterer in dieser Richtung ausgeführte Versuche will Verf. nicht weiter eingehen, weil er schliesslich zur Ueberzeugung kam, dass die Magnesiumindustrie keine grosse Zukunft haben wird, da zu wenig Verwendung dafür ist. In erster Linie würde jedenfalls die Verwendung des Magnesiums zur Beleuchtung in Frage kommen. Nach Roscoe und

Frankland (J. 1886. 3) gaben 80 Grm. Magnesium soviel Licht als 10 Kilogrm. Stearinkerzen. Nach des Verf. Versuchen sind für die Stunde und 100 Kerzen etwa 9 Grm. Magnesium erforderlich, so dass 1 Kilogrm. Magnesium nicht mehr Licht entwickelt als bei Verwendung der kleinen Siemensbrenner 50 Kubikm. Leuchtgas (vgl. J. 1883. 1129). Abgesehen von den Kosten des erforderlichen Uhrwerkes zum Vorschieben des Drahtes darf also 1 Kilogrm. Magnesiumband höchstens 7 bis 8 Mark kosten, um mit Leuchtgas oder Erdöl concurriren zu können. Dazu kommt, dass Magnesium schon bei geringem Luftzug verlöscht, so dass es in Laternen gebrannt werden muss, deren Glasscheiben aber sehr bald von der gebildeten Magnesia überzogen werden, welche die Lichtwirkung rasch auf die Hälfte und weniger schwächen. Ferner würde es gewiss schwierig sein, diesen Magnesiastaub zu beseitigen, wenn das Magnesium etwa zur Strassenbeleuchtung verwendet werden sollte. An eine Verwendung von Magnesium zu Beleuchtungszwecken ist daher nur in ganz besonderen Fällen (etwa für Kriegszwecke, Schiffe u. s. w.) zu denken. — Magnesium hat grosse Aehnlichkeit mit Zink und gibt dementsprechend auch Legirungen damit. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass sich Magnesiumkupferlegirungen widerstandsfähiger zeigen werden, als Zinkkupferlegirungen, jedenfalls sind sie aber erheblich theurer, so dass auch hier kaum eine nennenswerthe Verwendung in Aussicht steht. Verf. kann daher nicht dazu rathen, einen grösseren Fabrikbetrieb auf Magnesium einzurichten, bevor nicht neue Absatzquellen dafür geschaffen sind.

Fig. 413.



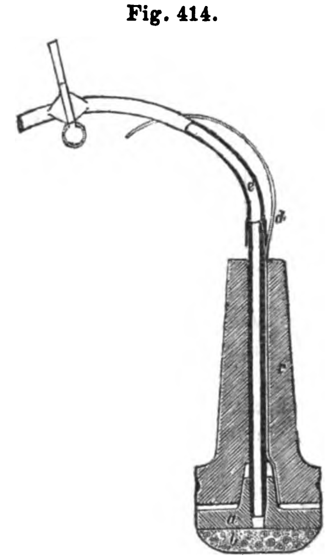
Bei der Herstellung von Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium hat Verf. wie (S. 159) bereits erwähnt, gefunden, dass die Verwendung der Platten aus Thonerde und Kohle überhaupt unpraktisch ist. Der Widerstand derselben ist so gross, dass damit der theoretisch zweifellos richtige Vortheil mehr als ausgeglichen wird. Auch das Miteinpressen von Kupferspänen, das Tränken mit Quecksilber u. s. w. führte zu keinem besseren Resultate. Zudem entweichen so wie so an

der Anode je nach der Stromdichtigkeit erhebliche Mengen von Chloraluminium, so dass mit den Platten kein Vortheil zu erzielen ist. Dieses ist auch der Grund, weshalb es nicht möglich sein wird nach dem Grätzel'schen Patente (S. 158) fabrikmässig Aluminium herzustellen. — Wie diese Schwierigkeiten überwunden werden können, soll im nächsten Berichte besprochen werden.

Zur Herstellung galvanischer Niederschläge auf Eisen wird nach A. Wagner und P. Jobst in Berlin (D. R. P. Nr. 29 842) das auf bekannte Weise verzinkte, gut gereinigte und geranhte Gusseisen 4 bis 5 Sekunden lang in eine Auflösung von 3 Grm. salpetersaurem Quecksilberoxyd in 8 Liter Wasser und 7 Liter Schwefelsäure getaucht, darin hin- und herbewegt, nach der Herausnahme wiederum mit viel Wasser gewaschen und dann in ein Messing-, Kupfer- oder anderweitiges Bad gehängt.

G. Wagener und C. Netto in Tokio (*D. R. P. Nr. 29 844) wollen grössere Gegenstände, deren Oberfläche auf galvanischem Wege mit einem metallischen Ueberzug versehen werden soll, ohne den zu behandelnden Gegenstand in die zu zersetzende Flüssigkeit einzutauchen, mit dem einen Pol der Batterie verbinden, während der andere Pol zugleich mit der zu zersetzenden Flüssigkeit über die Oberfläche des Gegenstandes hinweggeführt werden kann. Soll z. B. eine grössere Eisenplatte mit metallischem Zink überzogen werden, so wird die Platte mit dem negativen Pole verbunden, während der bewegliche Pol aus einer Zinkplatte *a* (Fig. 414) besteht, welche auf einer Seite mit einem Flanellbausche *b* überzogen, auf der anderen Seite mit einer Handhabe *c* versehen und in geeigneter Weise mit dem positiven Pol der Batterie durch geschmeidige Leitungsdrähte *d* verbunden ist. Die Sättigung des Bausches mit der Zinklösung erfolgt entweder durch wiederholtes Eintauchen in frische Lösung oder durch ununterbrochenen Zufluss. In letzterem Falle ist die Zinkplatte *a* durchlocht und der Zufluss erfolgt durch den hohlen Handgriff, welcher am freien Ende durch Kautschukschlauch *e* mit dem Behälter der Lösung in Verbindung steht. Als Lösung hat sich in diesem Falle eine möglichst neutrale, d. h. auch in der Wärme kein Zink mehr angreifende Chlorzinklösung bewährt. Der auf diese Weise erzeugte Niederschlag haftet so gut wie der auf trockenem Wege hervorgebrachte auf dem Eisen, während be-

Fig. 414.



kanntermaassen der durch Eintauchen erzeugte galvanische Zinkniederschlag diese Eigenschaft nicht besitzt. — Statt der Anode die Form einer Platte zu geben, wird man in solchen Fällen, wo die Oberfläche des Gegenstandes grosse Unregelmässigkeiten bietet, besser einen Pol anwenden, welcher in der Form eines elastischen Pinsels angefertigt ist und den Strom durch geschmeidige Metalldrähte, die in dem Pinsel enthalten sind, zuleitet. — Das Verfahren soll verwendet werden zur Verzinkung von Panzerplatten, wobei die Erneuerungen der Verzinkung bequem vorgenommen werden könnten, während die Platten an Ort und Stelle sind. Ferner können grosse Maschinentheile, Geschütze, vielleicht ganze Eisenconstructionen mit einem Zinküberzug versehen werden. Laternensäulen und sonstigen Eisenguss könnte man verzinken bezieh. dann auch noch verkupfern, wobei man ebenfalls die Möglichkeit hat, den Ueberzug nachträglich an Ort und Stelle ausbessern zu können, in gleicher Weise, wie man einen Anstrich erneuert. Das Verfahren soll überhaupt Anwendung finden zum Ueberziehen von Gegenständen, deren Grössenverhältnisse oder Befestigungsweise das Eintauchen in Bäder misslich erscheinen lassen, mit einem metallischen Ueberzug (Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Zink u. dgl.), sei es als Schutz, sei es zur Verschönerung.

Um beim galvanischen Plattiren eine gleichmässig dicke Metallschicht zu erhalten, wird nach E. Schröder[1]) in Plagwitz-Leipzig (*D. R. P. Nr. 23147) auf dem das Bad aufnehmenden Gefässe eine durch Riemenscheibe zu bewegende Welle gelagert, welche die Kathode in Gestalt eines siebartig durchlöcherten Metallcylinders trägt.

Nach Frölich[2]) ist der elektrische Strom namentlich zur Reinigung der Metalle von den letzten Spuren fremder Stoffe geeignet, welche dem Hüttenmann verhältnissmässig die meiste Arbeit kostet, dem Elektriker aber die geringste; der Raffinirprocess ist daher derjenige, welcher sich am leichtesten und sichersten durch eine Elektrolyse ersetzen lässt. — Die wichtigsten Produkte der Verhüttung des Kupfers sind: der Kupferstein mit 50 bis 60 Proc. Kupfergehalt, das Schwarzkupfer mit etwa 80 bis 95 Proc. und das Raffinirkupfer mit 99 bis beinahe 100 Proc. Alle sind mehr oder weniger leitend, das Kupfererz dagegen nicht. Sämmtliche Produkte, mit Ausnahme des Erzes, lassen sich daher der Elektrolyse unterwerfen und als Anoden benutzen; als Niederschlag erhält man stets reines oder beinahe reines Kupfer, wenn man genügend für Erneuerung der Lösung sorgt. Bezüglich der Spannungen, welche sich im Betriebe zeigen, wenn der Strom durch die Bäder geht, bilden die verschiedenen Produkte eine Skala, welche sich von 0,1 bis ungefähr 1 Volt erstreckt. Stellt man in dem Bade reines Kupfer auf einer Seite reinem Kupfer auf der anderen gegenüber, so

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 251 S. *70.
2) Elektrotechn. Zeitschrift 1884 S. 466.

erhält man keinen Spannungsunterschied zwischen beiden Platten ohne äusseren Strom, und schickt man von aussen Strom in die Zelle, so ist der Spannungsunterschied der Platten bloss hervorgerufen durch den Widerstand, den die Flüssigkeit dem Strom entgegensetzt, und zu dessen Ueberwindung eine gewisse Spannung gehört. Es hängt also dieser Spannungsunterschied von der Stärke des Stromes, vom specifischen Widerstande der Lösung und ihrer Temperatur und von der Entfernung der Platten ab. Wird nun als Anode statt des reinen Kupfers unreines Kupfer verwendet, so tritt zu jenem durch den Strom hervorgerufenen Spannungsunterschied eine weitere Spannung hinzu, welche der Grösse der Polarisation an der Anode, somit auch dem Einheitswerthe der dort geleisteten chemischen Arbeit und der Menge und Art der Unreinigkeiten in der Anode entspricht. Wenn also ferner die Erfahrung zeigt, dass bei technisch richtig ausgeführten Anstalten für Kupfer-Elektrolyse bei Anwendung von beinahe reinem Kupfer als Anode eine Spannung von 0,2 bis 0,1 Volt am Bad auftritt, so erhalten wir die Grösse der Polarisationsspannung bei Anwendung von unreinen Kupfersorten, indem wir von der alsdann auftretenden Spannung 0,1 bis 0,2 Volt abziehen. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Stromstärke, die Lösung, Temperatur und Entfernung der Platten dieselbe sei. Die grösste Spannung am Bade zeigt natürlich die Elektrolyse von Kupferstein oder ähnlichen Schwefelverbindungen des Kupfers; es beträgt dieselbe nach den Angaben von Marchese in Genua bis 1 Volt. In demselben Verhältnisse, in welchem die Spannung am Bade wächst, vermehrt sich auch das Bedürfniss nach Erneuerung der Lösung oder, wenn dieses nicht genügend befriedigt wird, vermindert sich die Reinheit des niedergeschlagenen Kupfers. Es gibt eine Menge Fälle in der chemischen und hüttenmännischen Industrie, in welchen natürliche und künstliche Produkte in grossen Massen vorhanden sind, ohne weiter verarbeitet werden zu können, hauptsächlich weil sie zu arm an Metall sind. Oft kann eine Lösung des Metalles hergestellt werden, indem man diese Produkte durch Säuren oder Alkalien auslaugt. Um solche Lösungen zu zersetzen, müssen schwer zersetzbare Anoden angewendet werden. Spannung und chemische Arbeit sind gross, entsprechend auch die Betriebskosten; und dennoch ist kein Zweifel, dass dieser theure elektrische Process in wichtigen Fällen Anwendung finden wird, weil er das einzige Mittel bietet, um jene Produkte überhaupt technisch zu verwerthen. — Bei der elektrolytischen Behandlung der Metallabfälle ist man ebenfalls genöthigt, entweder den Rohstoff als Anode zu benutzen, oder denselben aufzulösen und aus der Lösung niederzuschlagen. Die Bedürfnisse der Galvanoplastik sind in elektrischer Beziehung verhältnissmässig leicht zu befriedigen. Es hat sich bald herausgestellt, dass die verschiedenen Processe der Galvanoplastik sich wesentlich durch die am Bade verlangte Spannung unterscheiden und es ist daher zweckmässig, für diese verschiedenen Spannungen verschiedene Maschinen zu construiren. Allerdings besteht durchaus kein Hinderniss, allen galvano-

plastischen Maschinen dieselbe Spannung zu geben, und zwar die höchste, welche bei diesen Processen vorkommt. Mit einer solchen Maschine lassen sich dann natürlich auch Bäder geringer Spannung betreiben, wenn man eine genügende Anzahl derselben hinter einander schaltet. Dieses Hintereinanderschalten geht natürlich nur an, wenn der Betrieb ein einigermaassen gleichmässiger ist, d. h. die Fläche der in den Bädern hängenden Gegenstände nicht wesentlich wechselt, da sonst die Veränderung der Oberfläche in einem Bade auf den Niederschlag im anderen Bade einwirken würde. Obschon bei vielen grösseren Anlagen dieser Art der Betrieb regelmässig genug ist, um Bäder hinter einander zu schalten und mit einer einzigen Maschine die verschiedensten Bäder zu betreiben, können sich doch die Galvanoplastiker nur sehr schwer zu Einrichtungen dieser Art entschliessen. Es ist dies bloss die Macht der Gewohnheit und rührt offenbar davon her, dass bei den unregelmässigen kleineren Betrieben die Parallelschaltung allerdings geboten ist. Eine Neuerung auf dem Gebiete der Galvanoplastik besteht in der Anwendung von höheren Spannungen bei der dicken Verkupferung. Bei einer guten Verkupferung, welche alle Erhebungen und Senkungen der Oberfläche genau wiedergibt, sind ungefähr 30 Ampère auf 1 Quadratm. erforderlich. Wird mittels dieses Stromes z. B. ein Bildstock von 5 Millim. Dicke niedergeschlagen, so dauert diese Arbeit ungefähr 1500 Stunden. Diese Zeit kann sehr bedeutend abgekürzt werden, wenn man jene Stromstärke nur zu Anfang, wo es sich um genaue Abformung handelt, anwendet, später aber auf das 10- oder 20fache verstärkt. Die hinteren Schichten des Kupferniederschlages werden dann allerdings etwas körnig und knollig, aber die Festigkeit und Drucksicherheit des Bildstockes wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Die erste und grossartigste Anlage zur elektrolytischen Raffinirung des Kupfers mit Maschinen von Siemens u. Halske wurde im Herbst 1878 auf dem Kgl. Kommunion-Hüttenwerke zu Oker im Harz hergestellt. Von der Firma wurden die Maschinen geliefert und die Anlage in Gang gebracht (vgl. J. 1882. 1145). Die weitere Ausbildung der Einrichtung ist namentlich dem Direktor des Hüttenwerkes, Bräuning, zu verdanken. Heute arbeiten daselbst 6 Maschinen; 5 Maschinen C_1 und eine Maschine C_{18}, von denen jede 250 bis 300 Kilogrm. Kupfer täglich niederschlägt bei einem Arbeitsverbrauche von 7 bis 8 Pferdekr. Die jährliche Leistung beläuft sich daher soeben auf 500 bis 600 Tonnen Kupfer. Das zu raffinirende Kupfer hat bereits einen hüttenmännischen Raffinirprocess durchgemacht und enthält nur $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proc. Unreinigkeiten; trotzdem ist der elektrolytische Process ökonomisch lohnend, weil die Entfernung der letzten Unreinigkeiten den Werth des Kupfers erheblich steigert. Der grosse Vorzug des elektrolytischen Verfahrens vor der hüttenmännischen Raffinirung besteht darin, dass die edlen Metalle, namentlich das Silber, nicht in Lösung gehen, sondern in den Schlamm fallen, d. h. sich einfach durch die allmähliche Zerstörung der Anode von derselben loslösen. Man hat

daher, um sämmtliches im Rohmateriale enthaltene Silber zu bekommen, bloss den allmählich am Boden der Bäder sich ansammelnden Schlamm von Zeit zu Zeit zu entfernen und das Silber daraus abzuscheiden. Der wichtigste Nachtheil des elektrolytischen Verfahrens liegt in dem Verhalten von Arsen und Antimon. Dieselben gehen in Lösung und, sobald der Gehalt der Lösung an diesen Stoffen ein gewisses Maass überschritten hat, fangen dieselben an, auch in das niedergeschlagene Kupfer überzugehen, oder bewirken wenigstens, dass dasselbe spröde und hart wird. Um diesem Uebelstande zu begegnen, bleibt nichts übrig, als die Lösung zu reinigen, oder durch neue zu ersetzen. Das Sprödewerden des Niederschlages wird jedoch auch beobachtet, ohne dass der Gehalt an Arsen und Antimon die Ursache sein kann, und man möchte beinahe zu der Vorstellung gelangen, als ob nach längerem Gebrauche die Lauge dem elektrolytischen Processe gegenüber eine gewisse Müdigkeit zeigt, deren Ursache noch nicht aufgeklärt ist. — In Oker stehen die beiden Systeme mit wenigen grossen und mit vielen kleineren Bädern neben einander und bewähren sich gleich gut; nur ist bei letzterem Systeme das Anlagekapital geringer. Das Rohkupfer sowohl wie das Reinkupfer werden in Form von Platten angewendet von etwa 1 Meter Länge und 0,5 Meter Breite. Die Stärke der Rohkupferplatten, wenn sie der Elektrolyse ausgesetzt werden, beträgt etwa 15 Millim. Die Reinkupferplatten werden in etwas geringerer Stärke in den Handel gegeben. Die Maschine C_1, welche mit wenig grossen Bädern arbeitet (vgl. J. 1882. 1144), liefert bei einem Betriebe, welcher täglich 250 bis 300 Kilogrm. Kupfer entspricht, etwa 3,5 Volt Klemmenspannung und 1000 Ampère Stromstärke. Die Maschine besitzt nur wenig Commutatorabtheilungen und ein System von Kupferbürsten, welche ohne jede Federkraft, die eigene ausgenommen, an den Commutator angedrückt werden. Wie gering unter dieser Voraussetzung die Abnutzung derselben ist, geht aus der Thatsache hervor, dass heute noch der Commutator der ersten gelieferten Maschine C_1 in Oker im Betriebe ist, obschon die Maschine nun seit 6 Jahren beinahe ohne Unterlass Tag und Nacht im Gange ist. Die zur Maschine C_1 passenden Leitungen müssen besonders sorgfältig zusammengesetzt werden, weil ein nur wenig unvollkommener Contact zwischen zwei an einander stossenden Kupferleitungen den Betrieb sehr erheblich schädigen kann. — Jede Maschine C_1 betreibt in der Regel 12 hinter einander geschaltete Bäder; jede Anlage, welche von einer Maschine C_1 betrieben wird, nimmt einen Raum von ungefähr 80 Quadratm. ein. Die Maschine C_{18} liefert eine Spannung von 30 Volt bei einer Stromstärke von 120 Ampère (in anderen Fällen 15 Volt und 240 Ampère). Dieselbe betreibt in Oker etwa 80 kleinere Bäder. Der Raum der Anlage, die Menge der Lauge, Betriebskraft, Kupferniederschlag sind bei dieser Maschine ganz ähnlich wie bei den Anlagen mit C_1. Die Kosten der Anlagen sind jedoch verschieden, und ein erheblicher Vortheil der Anlage mit C_{18} vor den übrigen besteht darin, dass die Bäder in recht erhebliche Entfernung von der

Maschine gebracht werden dürfen, was bei C_1 nicht angeht. — Bei der ersten Anlage mit C_1 wurde zum ersten Male das Princip des Messens mit schwachem Nebenschlusse zur Anwendung gebracht. Nach verschiedenen Methoden wurden sowohl Stromstärke als Spannungsmessung so ausgeführt, dass der Betrieb nicht im Geringsten durch die Messung gestört wurde und kein nennenswerther Theil des Stromes durch die Messapparate ging. Die Messung der Stromstärke geschah stets durch Messung des Spannungsunterschiedes an den Enden eines Stückes der Leitung, dessen Widerstand sich messen oder berechnen liess. Im Jahre 1879 und später wurde diese Methode durch Anwendung des seither vielfach verwendeten Torsionsgalvanometers ersetzt, welchem verschiedene constante Widerstände vorgeschaltet wurden, je nach der Grösse der zu messenden Spannung. Gleich von Anfang an wurde durch diese von Arbeitern fortlaufend angestellten Messungen bewirkt, dass die Menge des Kupferniederschlages stets vorher bestimmt werden konnte, wodurch bald die Wägungen der Kathoden beinahe überflüssig wurden. Soeben ist man im Begriffe, für jede einzelne Maschine in Oker ein Galvanoskop einzuschalten, welches, weithin sichtbar, dem Arbeiter die Stärke des Stromes in Ampère zeigt. — Die Beschaffenheit des in Oker erzeugten Kupfers wird durch kein anderes Kupfer übertroffen, während namentlich von gewissen englischen Fabriken, welche nicht so sorgfältig arbeiten als in Oker, mangelhaftes elektrolytisches Kupfer in den Handel kommt. Eine nicht unbedeutende Verwendung findet dieses Kupfer in der Herstellung jener feinen und feinsten Kupferfasern (sogenannte Lametta u. s. w.), welche, in Nürnberg erzeugt, unsere Weihnachtsbäume in so glänzenden Farben bedecken und zu deren Herstellung die grösste Dehnbarkeit und Zähigkeit des Kupfers verlangt wird. Die wichtigste Verwendung des guten elektrolytischen Kupfers ist bisher diejenige zu Telegraphenkabeln und zur Bewickelung von elektrischen Maschinen. — Entgegen der Behauptung (vgl. J. 1883. 1303), dass in Oker die Niederschlagsmenge im Verhältnisse zur aufgewendeten Arbeitskraft noch gesteigert werden könne, bemerkt Frölich, dass bei jeder Aenderung der Verhältnisse jener Anlage zwar ein Vortheil in einer Richtung, aber stets auch ein Nachtheil in anderer Richtung entsteht und dass die daselbst angewendeten Verhältnisse nach allen Richtungen wohl abgewogen sind. Will man z. B. den procentischen Arbeitsverlust in der Maschine verringern, so hat man nur bei derselben Construction der Maschine höhere Geschwindigkeiten und geringere Stromstärke anzuwenden, oder aber, wenn die Bäder und die Stromstärke dieselbe bleiben sollen, eine grössere und mehr Stromstärke vertragende Maschine zu bauen, welche dann nur unvollständig ausgenutzt würde. Es würde aber alsdann entweder die Abnutzung der Maschine, oder ihre Grösse und der Preis sich erhöhen. Nimmt man, ohne Stromstärke und Spannung an der Maschine zu verändern, die Bäder doppelt so gross, so kann man deren eine doppelte Anzahl einschalten, wenn nicht etwa die Polarisation zu viel ausmacht und also die doppelte Niederschlagsmenge erzielen. Es würde aber

hierdurch das Anlagekapital und der Raum der Anlage beinahe auf das Doppelte erhöht. Sobald man bei derselben Grösse des Bades den Strom erheblich stärker nimmt als in Oker, so besitzt der Niederschlag bei Weitem nicht mehr die gute Beschaffenheit wie das Kupfer in Oker und das Verhältniss von Arbeitskraft und Niederschlagsmenge verschlechtert sich erheblich (vgl. S. 167, 181).

Ausser den Anlagen in Oker sind noch ausgeführt worden: eine Anlage mit C_1 bei Kayser u. Comp. in Moabit bei Berlin, mit der Maschine C_2 (verkleinerte C_1) bei Schreiber in Burbach bei Siegen; Anlagen mit C_{18} für die Königshütte in Schlesien und das K. K. Hüttenwerk in Wittkowitz (Mähren). Mehrere andere Anlagen sind in Vorbereitung. Zur Raffinirung von Schwarzkupfer, d. h. Rohkupfer von etwa 90 Proc. Kupfergehalt, ist von der Firma Siemens u. Halske ein kleinerer Betrieb auf Stephanshütte in Ober-Ungarn eingerichtet worden. Dieselbe liefert gutes Kupfer; eine Vergrösserung ist in Aussicht genommen. — Mit dem Kupfersteine hat sich die Società anonima delle Miniere di Rame in Genua unter ihrem Direktor Marchese (vgl. J. 1883. 1302) beschäftigt. Es ist der Gesellschaft gelungen, diese schwierige Aufgabe in technisch verwendbarer Weise zu lösen und eine grossartige Anlage ins Leben zu rufen; die messenden Vorversuche und die elektrische Projektirung der ersten Anlagen wurden von Siemens u. Halske ausgeführt. Es sind für diese Gesellschaft im Ganzen 30 Maschinen C_{18} geliefert. Wie viel grösser die bei diesem Materiale zu leistende Arbeit ist, als bei Raffinat oder Schwarzkupfer, geht namentlich aus der Spannung an den Bädern hervor. Dieselbe beträgt bei Kupferstein bis zu 1 Volt, in obigen Fällen höchstens 0,2 bis 0,3 Volt. Der Kupferertrag für 1 Pferdekraft ist dem entsprechend auch geringer. Diese Anlage ist durchaus einzig in ihrer Art[1]). — In Bezug auf Silber ist eine Anlage von Möbius in Mexiko zu erwähnen, bei welcher 2 Maschinen der Firma Siemens u. Halske mit einer Arbeitskraft von etwa 14 Pferdekräften arbeiten. In dieser Anlage wird das Silber elektrolytisch raffinirt. Das Silber ist jedoch bedeutend unreiner als die bei der elektrolytischen Raffinirung verwendeten Kupfersorten. Der Ertrag an reinem Silber beträgt täglich etwa 300 Kilogrm. Vermuthlich ist in diesem Falle die Maschine nur in geringem Grade ausgenutzt. — Für die Raffinirung des Bleies ist es erschwerend, dass Blei, wie auch Silber, keinen festen blechartigen Niederschlag bilden, sondern sich in Form feiner Zweige ansetzen. Bezügliche Versuche, namentlich um Hartblei elektrolytisch zu Weichblei zu raffiniren, sind von der Firma und von hüttenmännischer Seite mit kleineren Maschinen angestellt worden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Preisunterschiede zwischen Weichblei und Hartblei nicht genügend gross sind, um der elektrolytischen Raffinirung Aussichten zu eröffnen (vgl. J. 1883. 1304).

---

1) Vgl. Lumière electrique 1884 Nr. 40; Dingl. polyt. Journ. 255 S. 1[illegible]

Eine fernere Anwendung bietet sich der Elektrolyse in der Gewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen. — Das Zink zeigt eine merkwürdige Neigung, bei der Elektrolyse sich in schwammiger Form niederzuschlagen, und es scheint die Schwammbildung mit gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff in Zusammenhang zu stehen. Das zu gewinnende Zink muss ferner frei oder beinahe frei von Eisen sein und endlich ist es wünschenswerth, das Zink in fester Form, nicht als Pulver zu erhalten (S. 234). Hierzu kommen noch die theils chemischen, theils elektrischen Schwierigkeiten, welche in der Einwirkung der Verunreinigungen auf Niederschlag und Lösung beruhen (vgl. J. 1883. 1300).

Auf dem Balbach'schen Werke in Newark [1]) werden die bei der Entsilberung fallenden Krätzen auf Hartblei verschmolzen, dieses wird gesaigert und enthält dann 20 bis 25 Proc. Antimon. Die Kienstöcke werden in einem kleinen Schachtofen auf Kupfer durchgesetzt, welches auf elektrolytischem Wege raffinirt wird. Man hat eine ziemlich mangelhafte Hochhausen'sche Maschine von 15 Pferdekräften, welche täglich 350 Kilogrm. liefert. Es sind 700 Elektroden vorhanden, jede von 0,5 zu 0,5 Meter Oberfläche, welche theils hinter, theils neben einander geschaltet sind. Die schwefelsaure Lösung ist schwach sauer. Das Produkt der Fällung ist fest und zusammenhängend, müsste aber für den Handel noch gewalzt werden; jedoch wird das gesammte gewonnene Kupfer auf dem Werke selbst zur Silberfällung verbraucht, verkauft wird nur Vitriol.

Nach A. Hauch [2]) hat eine französische Gesellschaft, welche das Verfahren von Designault (vgl. J. 1881. 91) bei der Verarbeitung der Gold und Silber haltigen Erze des Nagybanyaer und Schemnitzer Bezirkes unter Verwendung von Quecksilberchlorid anwendet, noch mit Schwierigkeiten zu kämpfen und auch das Verfahren von R. Barker (J. 1883. 1306) hat sich bei Versuchen in kleinem Maassstabe nicht bewährt [3]), soll aber neuerdings wesentlich verbessert sein (vgl. S. 210).

J. Müller [4]) berichtet über Versuche zu elektrolytischer Justirung der Münzen und zwar insbesondere der zu leichten, was derselbe für wichtiger hält, da zum Justiren zu schwerer Münzen mechanische Hilfsmittel von grosser Leistungsfähigkeit zu Gebote stehen (vgl. J. 1881. 130). Es wurden zu leichte Münzplatten für Einguldenstücke gewählt, welche durchschnittlich 12,221 Grm. wogen, während diese sogen. schwarzen Platten 12,3555 Grm. und mit dem sogen. Remedium 12,3061 Grm. betragen soll. Das gesetzliche Gewicht der weiss gesottenen, zum Prägen vorgerichteten Einguldenplatten ist 12,345679 Grm.; es musste daher bei den leichten Platten das fehlende Gewicht galvanisch niedergeschlagen werden; viel grössere Gewichts-

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1884 S. 405.
2) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 399.
3) Oesterr. Chemiker- u. Techn.-Zeit. 1884 S. 458.
4) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1884 S. 438.

unterschiede kommen höchst selten und nur bei einzelnen fehlerhaften oder verunstalteten Stücken vor, welche ohnehin unbrauchbar sind. Um die Grenze des Leichtgewichtes der Münzplatten zu erfahren, bis zu welcher herab diese Methode noch anwendbar ist, benutzt man die Formel: $x = G\,(1000 - f) : (1000 - f')$, worin G das gesetzliche Gewicht der Münze, f den Feinhalt, welchen die fertige Münze erhalten soll, f' den Feinhalt der zu behandelnden Münzplatte bedeuten. Für Eingulden-stücke ist $x = 12{,}345679\,(1000 - f) : (1000 - f')$ und es ergibt sich aus der Formel z. B., dass, wenn den Feinhalt der zu behandelnden schwarzen Platten 898 Tausendtheile wäre und die daraus erzeugten Guldenstücke 0,900 Feinsilber enthalten sollen, dann $x = 12{,}1$ Grm. ist, d. h. dass Münzplättchen unter diesem Mindestgewichte nicht mehr zu verwenden sind. Zugleich ist zu ersehen, dass das fehlende Metall nicht mehr Legirung, sondern Feinsilber sein müsse; der galvanische Niederschlag entspricht hier der Feinsilberschicht der weiss gesottenen Münzen. Unter Verwendung von 2 Leclanché-Elementen und einer pneumatischen Wanne, welche mit einer Lösung von 15 Grm. Chlorsilber in 1 Liter Cyankaliumlösung gefüllt war, diente als Anode ein Silberband, während an der Kathode ein zusammengerollter Draht befestigt war, um die Münzplättchen bequem eintauchen zu können. Die entfetteten Münzplättchen wurden nun eine ihren Fehlgewichten entsprechende Zeit hindurch eingetaucht, sodann herausgenommen, mit Wasser abgespült und getrocknet. Die Abwage derselben ergab bei allen mit verschwindend kleinen Abweichungen das erwartete gesetzliche Normalgewicht von 12,345 Grm. Der Silberüberzug der Münzplatten ist gleichförmig, zeigt selbst unter der Lupe keine Lücken und scheint dichter zu sein als die beim Weisssieden durch Wegbeizen des Kupferoxydes aufgelockerte Feinsilberschicht, ist also wahrscheinlich auch viel dauerhafter, was wohl eine besondere Beachtung verdient. Die bisherige Behandlung des Weisssiedens der Münzen entfällt selbstverständlich bei dieser Methode vollständig. Die so behandelten gewichtsrechten Münzplatten wurden schliesslich geprägt und zeigten nun eine schöne glänzende Oberfläche, deren reine silberweisse Farbe sich merklich vortheilhaft von den nach dem Weisssude geprägten Münzen unterschied; der Silberüberzug haftete auf der Münzplatte, wie aufs Innigste mit derselben verschmolzen, fest und vollkommen. Der Feingehalt der Münze betrug 899,4 Tausendtheile, war also befriedigend. Zur Justirung leichter Münzplatten im Grossen kann man die jetzt gebräuchlichen galvanischen Apparate für den Grossbetrieb benutzen, in welchen die Münzplatten, nach ihrem Gewichte mittels Sortirmaschinen geschieden, eingelegt werden und während der entsprechenden Zeitabschnitte verbleiben: oder man benutzt den schon erwähnten Wiegeapparat, bei welchem, wenn das verlangte Gewicht des Silberniederschlages erreicht ist, die Wage sofort ausgelöst wird und eine Unterbrechung der Stromwirkung eintritt. — In den österreichischen Punzirungsämtern hat man neuestens von einem ähnlichen Verfahren Gebrauch gemacht. Es handelt sich

nämlich häufig darum, den Goldgehalt eines Gegenstandes zu bestimmen, der aussen mit Feingold (nahezu chemisch reinem Golde) überzogen ist. Ist es nun schon bei massigen Gegenständen umständlich, diese Feingoldschicht durch Abschaben zu entfernen, so ist dies bei dünnen (besonders feinen Draht-) Gegenständen, wie es beispielsweise viele Farbgold-Damenuhrketten deutschen Ursprunges sind, geradezu unmöglich. Aus diesem Grunde schlug im Jahre 1881 Rudolf vor, diese Feingoldschicht durch Auflösen in Cyankaliumlösung zu entfernen. Später führte Knies die galvanische Entgoldung ein, d. h. er unterstützte die Auflösung des Feingoldes mittels Anwendung eines galvanischen Stromes. Endlich hat E. Priwoznik die Anwendung des elektrischen Stromes zur Reduction des bei der Gay-Lussac'schen Silberprobe abfallenden Chlorsilbers empfohlen und einen hierzu geeigneten Apparat angegeben, welcher gegenwärtig im General-Probiramte, im k. k. Wiener Münzamte und bei den österreichischen Punzirungsämtern mit Vortheil in Verwendung steht[1] (vgl. S. 9, 21 und 165).

C. de Changy in Levallois-Perret bei Paris (*D. R. P. Nr. 28342) will durch seinen sogenannten Depolarisator die nachtheiligen Wirkungen der Polarisation bei der elektrometallurgischen Gewinnung und Reinigung von Metallen oder bei Erzeugung von galvanoplastischen Niederschlägen dadurch beseitigen, dass der die elektrolytischen Bäder speisende Hauptstrom unterbrochen und zwischen den beiden Elektroden des Bades eine Verbindung hergestellt wird, durch welche sich die in denselben angesammelte Elektricität entladen kann. (Eine solche zeitweise Unterbrechung bezieh. Umkehrung des Stromes dürfte doch wohl für die ausgeschiedenen Metalle unter Umständen sehr nachtheilig sein.)

Die Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin (D. R. P. Nr. 29771) empfiehlt die Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform auf elektrolytischem Wege aus den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd, Aceton in der Wärme. — Man löst z. B. zu diesem Zwecke 50 Kilogrm. Jodkalium in etwa 300 Kilogrm. Wasser und setzt zu dieser Lösung etwa 30 Kilogrm. Alkohol von 96 Proc. Diese Lösung wird in einem Gefäss unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure in der Wärme elektrolysirt. Das gebildete Jodoform scheidet sich dann als krystallinisches Pulver ab. Zur Gewinnung von Jodoform in grossen Krystallen löst man das Jodkalium in etwa 20 Proc. Alkohol und elektrolysirt wie angegeben. — Zur Gewinnung von Bromoform bezw. Chloroform elektrolysirt man die entsprechenden Halogenverbindungen, wie beim Jodoform näher ausgeführt, nur unterbleibt das Einleiten von Kohlensäure (vgl. S. 397).

Durch Behandlung der Zuckersäfte mit Elektricität will L. H. Despeissis in Paris (D. R. R. Nr. 28353) die Alkalien und Erdalkalien des Zuckersaftes abscheiden und dadurch sowohl eine

1) Vgl. Dingl. polyt. Journ. 255 S. *249.

grössere Ausbeute an Zucker, wie auch eine Verwerthung der Alkalien erzielen. Die Carbonate und Saccharate des Zuckersaftes sollen so durch den elektrischen Strom zerlegt werden, dass sich Kohlensäure und Zucker am positiven Pole abscheiden, die Metalle aber unter Zerlegung des Wassers als Basen an den negativen Pol bezieh. in das diesen umgebende poröse Gefäss gehen. Das Wasser, welches die negative Elektrode umgibt, soll zeitweise erneuert werden. Noch vortheilhafter soll es sein, auch die positive Elektrode eines elektrischen Stromkreises in ein mit Wasser gefülltes poröses Gefäss eintauchen zu lassen und dieses Gefäss in die zu reinigenden Zuckersäfte einzusetzen. Es würden also sowohl die positive, als auch die negative Elektrode mit einem mit Wasser gefüllten porösen Gefässe umgeben sein. Bei einer solchen Anordnung scheiden sich angeblich an der positiven Elektrode die Säuren und das Eisen ab, welche in den Zuckersäften enthalten sind, während die Alkalien und alkalischen Erden an der negativen Elektrode abgeschieden werden. Die porösen Gefässe erleichtern die Trennung dieser schädlichen Stoffe von den Zuckersäften, so dass ein grösserer Procentsatz an krystallisirbarem Zucker erhalten wird, wie Despeissis meint. (Die praktische Ausführbarkeit dieses Vorschlages erscheint doch zweifelhaft; namentlich dürfte es kaum gelingen, die alkalischen Erden auf diese Weise abzuscheiden, da diese sich als Hydrate auf die negative Elektrode legen und dann bald die Leitung unterbrechen.)

J. Görz in Berlin (*D. R. P. Nr. 29015) will Zuckerhaltige Flüssigkeiten, welche auf gewöhnlichem Wege Krystallzucker nicht mehr abscheiden, zwischen zwei ringförmigen Elektroden hindurchleiten. (Ein entsprechender Vorschlag wurde bereits von W. E. Gill (J. 1877. 717) gemacht. Ob die Melassebildner durch den elektrischen Strom zersetzt werden, oder welche Wirkung der Strom sonst ausüben soll, ist nicht gesagt.)

M. Müthel und C. Lütcke in Berlin (*D. R. P. Nr. 29961) wollen zur Herstellung von Firniss die Oele mit Gasgemischen behandeln, welche man vorher der Einwirkung elektrischer Entladungen ausgesetzt hat[1]. (Erfolg ist abzuwarten; vgl. S. 402 und 1061.)

Nach umfassenden Versuchen von E. Drechsel[2] finden unter dem Einflusse von abwechselnder Oxydation und Reduction, bewirkt durch Elektrolyse mit Wechselströmen, sowohl synthetische, als auch analytische Processe statt. Erstere führen zu der Bildung von γ-Diphenol- und gepaarten Schwefelsäuren, insbesondere Phenolätherschwefelsäure, letztere dagegen zur Entstehung einer ganzen Reihe verschiedener Säuren. Die Bildung des γ-Diphenols lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $2C_6H_5.OH + O = HO.C_6H_4.C_6H_4.OH + H_2O$. Die Phenolätherschwefelsäure entsteht dagegen durch Oxydation mit nachfolgender Reduction. Bei der Bildung Schwefelsäure nicht ent-

1) Dingl. polyt. Journ. 255 S. *474.
2) Journ. f. prakt. Chemie 29 S. 229.

haltender Produkte wird das Phenol zunächst zu Hydrochinon und Brenzcatechin (Resorcin konnte nicht aufgefunden werden) oxydirt, von denen das erstere anscheinend kaum weiter verändert wird (ein kleiner Theil geht vielleicht in Chinon über), während das. letztere durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff in Säuren der Ameisensäure- und der Oxalsäurereihe übergeht. Hierauf deutet wenigstens der Umstand, dass die Reactionsflüssigkeit zwar viel Hydrochinon, aber nur wenig Brenzcatechin enthält. Die wirklich nachgewiesenen ein- und zweibasischen Säuren bilden eine Reihe mit regelmässig abnehmendem Kohlenstoffgehalte; demnach muss eine stufenweise Verbrennung in der Art stattgefunden haben, dass immer ein Atom Kohlenstoff aus dem Molekül herausgenommen und zu Kohlensäure verbrannt worden ist, unter gleichzeitiger Bildung der Säure mit dem nächst niederen Kohlenstoffgehalte. Es ist bemerkenswerth, dass diese Stoffe theils überhaupt noch nicht direkt aus Phenol erhalten sind, theils nur durch kräftige Reagentien bei höherer Temperatur. — Brenzcatechin, Hydrochinon und ähnliche Verbindungen sind ausgezeichnet durch die Schnelligkeit, mit welcher sie sich in alkalischer Lösung unter Sauerstoffabsorption bräunen; in der alkalischen Schmelze dagegen findet diese Zersetzung nicht oder doch nur in geringem Umfange statt, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit von Wasserstoff in statu nascendi. Während die dem Phenole noch am nächsten stehenden Oxydationsprodukte (die isomeren $C_6H_6O_2$ und $C_6H_6O_3$) farblos erscheinen, sind die aus diesen entstehenden gefärbt: Chinon z. B. gelb und die Verbindungen desselben mit Phenol, den Di- und Trioxybenzolen gelb- bis braunroth. Da nun durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. Chromsäure, sofort solche gefärbte Substanzen aus Phenol gebildet werden (z. B. Phenochinon), so müssen wir hieraus schliessen, dass bei der Elektrolyse mit Wechselströmen oder dem Schmelzen mit Alkalien die Di- und Trioxybenzole nur darum der weiteren Verbrennung theilweise entgehen, weil sie durch den Wasserstoff in statu nascendi geschützt werden; dass dagegen die reducirenden Substanzen, welche aus anderen Oxydationsmitteln während der Reaction entstehen, wie Chromoxyd aus Chromsäure, Manganoxydul aus Uebermangansäure, wegen ihrer nur geringen reducirenden Wirkung nicht im Stande sind, einen derartigen Schutz auszuüben (vgl. S. 613 und 1128).

G. Gore[1]) hat Versuche ausgeführt, um Kohlenstoff elektrolytisch abzuscheiden. Aus wässrigen Lösungen gelang dieses überhaupt nicht und selbst aus geschmolzenen Verbindungen konnte kein krystallinischer Kohlenstoff erreicht werden (vgl. S. 503).

J. S. Sellon in London hat sich in England (Nr. 4961. 1883) einen elektrischen Heizapparat patentiren lassen, bei welchem innerhalb eines mit einem Eintrittsrohre für die kalte Luft und einem Austrittsrohre für die erhitzte Luft versehenen Kastens eine durch-

1) Chemic. News 50 S. 113.

löcherte Platte aus Thon, Graphit o. dgl. angeordnet ist. In den Löchern der Platte sind Drahtrollen oder andere Widerstände untergebracht, welche ein elektrischer Strom durchläuft und dadurch heiss macht [1]). — Entsprechende Vorschläge werden auch von O. Rose (D. R. P. Nr. 23 456) u. A. [2]) gemacht (vgl. S. 238).

(Eine gute Dynamomaschine gibt etwa 80 Proc. Nutzwirkung; wenn nun auch 0,8 der Elektricität in Wärme umgesetzt werden, so entspricht dies für 1 Pferdekr. stündlich etwa 400 W.-E. Für beste Dampfmaschinen sind dazu 1,5 bis 2 Kilogrm. Kohlen, entsprechend 12 000 bis 15 000 W.-E. erforderlich, so dass sich eine Ausnutzung des aufgewendeten Brennstoffes von kaum 3 Proc. ergibt. Berücksichtigt man noch die Betriebskosten, so ist an eine Verwendung der Elektricität zum Kochen und Braten, zum Heizen der Zimmer u. dgl. nicht zu denken. Wie vortheilhaft stellt sich dagegen die Verwendung von Leuchtgas vgl. J. 1883. 1287.)

Auf die zahlreichen Mittheilungen [3]) über elektrische Beleuchtung muss verwiesen werden (vgl. S. 1264, 1275).

---

1) Engineering 37 S. *516.
2) Dingl. polyt. Journ. 254 S. *121.
3) Dingl. polyt. Journ. Bd. 251 bis 254.

Autoren-Register.

Abbot, Schiesswolle 381.
Abel, F., Erdöl 1285.
Ackermann, E., Aurin 550.
Adair, A., Eisen 48.
Adamy, R., Cement 713.
Addie, Ammoniak 319.
Adler, V., Cyanide 472.
— Thon 630.
Ahlborn, E., Milch 1061.
Aitken, J., Staub 1307.
Akerblom, K. A., Kupfer 165.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Farbstoffe 534. 560.
— Chinaldin 575.
Alexander, J., Ammoniak 313. 319.
Alexejew, P., Indigo 570.
Alkaliwerke, Kali 328.
Allary, E., Zucker 859.
Allen, A. H., Fett 1178.
Allihn, F., Flasche 437.
— Trichter 440.
Alt, Wärme 1277.
Amagat, E. H., Wein 946.
Ambler, J. A., Gerbsäure 470.
Amthor, C., Wein 939. 947.
— Honig 1042.
Andes, L. E., Copal 1198.
André, A., Erdöl 1282.
Andreä, B., Gas 1290.
Andreä, J. L., Salze 423.
Andouard, A., Guano 364.
— Milch 1050.
Anger, C., Mangan 397.
Angerstein, H., Schwefelsäure 301.
— Probestecher 424.
— Druckgefäss 445.
— Torf 1229.
Anschütz, R., Benzol 502.
Appelt, J., Walze 1205.
Appert, Glas 620.
Arche, A., Bronze 242.
— Wasser 1076.
Arlow, H., Zündholz 1311.
Arnaud, Wasser 1074.
Arnhardt, A., Feuer 1309.
Arnim, v., Rübe 772.
Arnold, A., Thon 641.
Arnold, J. O., Eisen 12.
Arthur, W., Eisen 254.
Aschmann, C., Conserviren 1068.
Asmussen, J. E., Hefe 928.
Assmus, A., Wolle 1090.
Athenstädt, H., Citronensäure 458.
Atkinson, R. W., Eisen 395.
Atterberg, Roheisen 53.
Aubin, E., Phosphorsäure 369.
— Luft 1305.
Augustin, A., Thon 640.
Ax, G., Auslaugen 1212.
— Leder 1213.

Babanek, F., Erzführung 168.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Rosanilinfarbstoffe 522. 528.
— Auramine 531.
— Chinolin 572.
Bäcker, A., Gas 1288.
Bärthlein, Zucker 807.
Bäuml, A., Spiritus 1020.
Baker, H. B., Ammoniak 323.
Balke, J., Gerste 960.
— Bier 985. 989. 996.
Baller, Rübe 769.
Ballo, M., Pflanze 1224.
— Kohlensäure 1305.
Bamberger, E., Farbstoff 593.
Bang, J. A., Fett 1181.
Barbe, F., Phosphate 367.
Barbieri, R. de, Rübe 771.
Barker, G. F., Zucker 750.
Barth, L., Anamirtin 481.
Barth, M., Wein 937. 939, 957.
Bartoli, A., Elektricität 1313.
Baswitz, M., Malz 972.
Batut, L., Zucker 789.
Baubigny, H., Aluminium 161.
Bauer, A., Bronze 245.
— Spiritus 1030.

Bauer, E., Leder 1215.
Bauer, R., Chlor 351.
Baujard, E. O., Glycerin 1191.
Baum, H., Farbstoff 543.
Baumann, A., Zink 409.
Baumann, E., Kohlenoxyd 421.
— Ichthyol 511.
Baumert, G., Lupinin 480.
Baur, R., Kohlensäure 438.
— Flachs, 1097.
Bauschinger, Leim 1216.
Bayer, A., Indigo 570.
— Papier 1141.
Bazin, Goldsand 209.
Bechevel, de, Zinkerze 219.
Becker, G. F., Amalgamation 209.
Becker, Feldspath 630.
Beckurts, H., Arsen 412.
— Morphium 480.
— Salzsäure 348.
Beco, Schwefel, 265.
Bedrich, Glas 619.
Behr, A., Papier 1141.
Behrend, G., Malz 970.
Behrend, M., Papier 1141.
Behrend, P., Malz 963.
— Spiritus 1021.
Beilby, G., Ammoniak 317. 320.
Beilstein, F., Erdöl 1285.
Beketow, N., Lithium 423.
Bell, J. L., Roheisen 55.
— Bleiweiss, 404.
Belohoubek, A., Farbstoff 522.
Benedikt, R., Orcin 509.
— Morin 519.
Bennett, Kupfer 167.
— Amalgamator 209.
— Gas 1288.
Benrath, H. E., Glas 614.
Bensemann, R., Cacao 1065.
Berard, Wasserstoff 415.
Berend, L., Chinolin 511.
Berg- und Hüttenverwaltung in Königshütte, Zink 284.
Bergk, Kesselstein 1083.
Berglund, E., Antimon 236.
Bergmann, Zucker 788.
— Schleuder 797.
Berlinerblau, J., Muscarin 480.
Bernbeck, C., Kalk 386.
Berndorfer Metallwaarenfabrik, Nickel 154.
Bernthsen, A., Farbstoff 560. 562.
Berthier, E., Silber 205.
Beseler, O., Rüben 766.
Bessemer, H., Eisen 128.
Beumier, J., Malz 970.
Bevan, E. J., Faserstoff 1112.
Beyer, Farbstoff 556.
Biel, J., Jodoform 450.
Bielenberg, J., Mörtel 717.
Bignamini, Milchzucker 1061.
Binnie, A., Gas 1291.
Birmingham, D. W., Amalgamator 210.
Birnbaum, K., Wasser 1083.
Bischof, C., Thon 630.
Bishop, W., Honig 1043.
Bittmann, Zucker 788.
Blandin, C., Zucker 883.
Blane, S. J., Oel 1194.
Bleichert, A., Eisen 48.
Bleininger, F., Stein 723.
Bliss, A. H., Amalgamator 210.
Blitz, R., Papier 1152.
Blondel, E., Chinagras 1099.
Blümlein, F. O., Fluorescin 506.
Blüthe, F. C., Arsen 414.
Blyth, A. W., Blei 405.
— Wasser 1076.
Bock, J., Zucker 797.
Bode, H., Rübe 769.
Bodenbender, H., Zucker 789. 792.
— Melasse 865. 866.
Bodewig, C., Bor 422.
Bodländer, G., Alkohol 1069.
Body, M., Gold 210.
Böhm, Cholin 477.
Bömches, F., Mörtel 717.
Böhme, Cement 698. 705.
— Gyps 720.
— Schiefer 723. 725.
Böhmer, C., Rhodan 324.
— Salpeter 360.
Böttger, H., Natron 346.
Böttiger, P., Farbstoff 599.
Böttinger, C., Gerbstoff 460.
— Pyridin 514.
Bohlig, Glas 627.
Boivin, J. E., Zucker 819.
Bokelberg, G., Rübe 772.
Boldt, Bier 997.
Bolland, Mehl 727.
Bolzano, Zucker 774.
Bondonneau, L., Stärke 740.
Bonnet, C. P., Gold 212.
— Färben 1140.
Bonoff, E., Indigo 569.
Booth, J. C., Gold 213.
Borgmann, E., Wein 957.
Borgnis, Kesselstein 1081.
Borsari, J., Cement 712.
Bosse, B., Mörtel 717.
Bothner, O., Malz 970.
Boulier, A., Wärme 1278.
Bouquet, E. L. de, Phosphat 366.
Bourbonze, Aluminium 160.
Bourcart, R., Farbstoff 611.
— Indigo 1127.

Bourn, A. O., Kautschuk 1203.
Boury, Zucker 778.
Bowen, T., Gold 213.
Bowen, S. B., Schwefelsäure 299.
Bower, Rost 253.
Bowron, W. F., Titanerze 238.
Boyd, C. R., Eisenerze 6.
Bracewell, J., Indigo 1127.
Brand, A., Eisen 120.
Brandes, H., Rübe 769.
Braun, A., Thon 688.
Braun, F., Färben 1109.
Braun, J., Aluminium 159.
Braungart, Hopfen 978.
Braunschweig'sche Maschinenbauanstalt, Zucker 803. 805. 812.
Brautlecht, Wasser 1074.
Brefeld, Hefe 918.
Breinlstein, C. v., Sprengstoffe 384.
Brélaz, G. L., Papier 1147.
Brenemann, A., Ammoniak 324.
Breuer, O., Färben 1133.
Breyer, F., Filter 1080.
Briem, H., Rübe 771.
— Zucker 797. 842.
Brin, Sauerstoff 415.
Brookmann, K., Eisen 40.
Brouard, L., Guttapercha 1204.
Brough, B. H., Kupfer 161.
Browning, F. D., Goldchloration 213.
Bruckner, B., Stärke 741.
Bruckner, W., Kartoffel 1069.
Brückner, W., Zink 221.
Bruel, G., Eisen 396.
Brügelmann, G., Hyposulfit 347.
Brügmann, W., Eisenerze 3.
Bruère, Desinfection 1226.
Brumme, Zucker 788.
Bruneau, B., Manganat 397.
Brunner, H., Farbstoff 554.
— Resorcin 591.
— Kanarin 718.
Bubnoff, S., Gewebe 1141.
Buch, K., Phenol 503.
Buchanan, C. G., Zink 220.
Buchner, G., Aluminium 160.
— Aether 450.
Buderus, Gebr., Eisen 48.
Buhar, J., Rübe 772.
Buisine, A., Wollfett 1189.
Bull's Gas-Comp., Gas 1289.
Bungener, H., Gerste 960.
— Hopfen 978.
— Stickstoff 993.
Bunte, H., Pichen 996.
Burch, J., Eisen 110.
Burghardt, Ch. A., Gummi 1202.
Burghardt, C. T., Bier 997.
Burghardt, R., Thon 639.
Burkhardt, R., Resorcin 549.
Burrel, D. H., Käse 1063.
Buschka, K., Farbstoff 521.
Butlerow, A., Asaron 474.
Buttenstedt, C., Salz 325.
Büttner, W., Knochen 1164.

Calliburcés, P., Abdampfen 447.
Campbell Mining Company, Silber 182.
Canesson, Eisen 140.
Capitaine, E., Essig 451.
— Rübe 772.
Carey, E., Sulfit 347.
Carey, G., Soda 333.
Carpenter, W. L., Fett 1185.
Carpi, R., Oel 1179.
Carter, J. F., Röstofen 268.
Casali, Essig 455.
Casella, L. u. Comp., Farbstoff 587.
Cassel, H. R., Gold 211. 212.
Castro, J. C. de, Sprengstoff 380.
Cech, C. O., Santonin 483.
Cerny, K., Zucker 778.
Certes, A., Wasser 1074.
Chamberland, Ch., Filter 1080.
Changy, C. de, Elektricität 1329.
Chatenet, Du, Silber 201.
Cheever, W., Eisen 120.
Chemin, Ch. O., Ozokerit 1280.
Chemische Fabrik auf Aktien (Schering), Salicyl 505.
— Mangan 397.
— Permanganat 397.
— Seife 1197.
— Chloroform 1329.
— Elektrolyse 1329.
Chemische Fabrik, vorm. Hoffmann u. Schötensack, Salicylsäure 505.
Chenhall, J. W., Blei 173.
— Zink 234.
Chenut, L., Eis 1085.
Chevalier, F., Wolle 1088.
Chipman, W., Flusseisen 111.
Chodounsky, E., Malz 968.
— Bier 996.
Choubley, Eisen 133.
Christiansen, C., Wärme 1304.
Ciamician, Farbstoff 611.
Cizek, J., Zucker 778.
Claes, P., Spiritus 1030.
Clamer, F. C., Löthen 249.
Clapp, Eisen 118.
Clark, A. C., Stein 721.
Clark, A. D., Waschgold 209.
Clark, J., Blei 172.
— Kobalt 150.
Clarke, W., Färben 1117.
Claudet, F., Gold 213.
Claudon, G., Hefe 928.

Claus, A., Chinolin 513.
— Farbstoff 609.
Claus, C. F., Schwefel 267.
— Strontium 387. 389.
Clemence, A. B., Eisen 12.
Clermont, A., Chinin 476.
Closset, Fleisch 1063.
Closson, J. B. P., Alkalien 346.
Clotworthy, W. P., Backen 728.
Cobenzl, A., Zucker 759.
Cockerill, J., Eisen 132.
Cohn, L., Papier 1151.
Cohn, S. H., Farben 402.
Cohrs, J. H., Thon 651.
Coldewe, Keim 762.
Collin, A., Farbstoff 582.
Compagnie générale de Chromolithie, Firniss 1201.
Compère, G., Kesselstein 1081.
Comstock, W. J., Chinin 476.
Constable, M., Mangan 396.
Constant, L., Kesselstein 1081.
Cooper, A., Eisen 132.
Cooper, E., Oel 1189.
Cooper, R., Glas 627.
Cooper, W. J., Gas 1291.
Coover Long, J., Roheisen 53.
Corenwinder, B., Rübe 770.
Couard, Eisen 140.
Couffinhal, G. J., Kohle 1232.
Councler, C., Gerbstoff 1205. 1207.
Couty, Kaffee 1064.
Cowper, E. A., Winderhitzer 51.
Crafts, J. M., Wärme 1278.
Cramer, C., Wasser 1077.
Cresson, C. M., Rösten 270.
Cripps, R. A., Natron 346.
Crismer, K., Alkohol 449.
Crismer, L., Jod 356.
— Eisen 396.
Crispo, D., Zucker 793.
— Zink 234.
Cross, C. F., Faserstoff 1112.
Cross, J., Silber 180.
Cuisinier, J., Osmose 839.
Currier, Trichter 424.
Cyon, C. de, Conserviren 1068.

Daelen, R. M., Flusseisen 106.
Dahl, A. S., Kocher 1286.
Dahl u. Comp., Farbstoff 595.
Dahlerus, C. G., Roheisen 65.
Dahlmann, L., Kaffee 1064.
Daigeler, A., Zucker 824.
Daix, V., Osmose 839.
Damaze, L., Thon 634.
Dammann, W., Stärke 738.
Dangivillé, Fett 1191.
Danks, J. G., Eisen 111.
Dannenberg, Ofen 645.
Darling, J. D., Thonerde 393.
Davies, E., Hopfen 975.
— Pech, 1201.
Davis, J., Eisen 5.
Decker, F. A., Gas 1295.
Deeley, R., Vacuum 797.
Defrance, C., Kesselstein 1082.
Degener, P., Zucker 791, 862.
Dehérain, P., Stärke 733.
— Rübe 768.
— Dünger 1222.
Deininger, H., Kesselstein 1082.
Delabove, A., Flachs 1097.
Delbrück, M., Hefe 927. 929. 996.
— Malz 970.
— Spiritus 1020. 1027.
Delory, G., Indigo 1127.
Demmin, F., Trocknen 1300.
Denaro, A., Quassiin 482.
Denimal, Zucker 819.
Depierre, J., Appretur 1106.
Deros, A., Eisenerze 21.
Despeissis, L. H., Zucker 1329.
Dessauer Aktien-Zuckerraffinerie, Glühofen 391.
Destrem, Benzol 503.
Deutgen, A., Butter 1061.
Dewey, F. P., Koks 1253.
Dick, F. W., Eisen 110.
Dietsch, C., Cement 691.
Dietsch, O., Milch 1058.
Dieulafait, Salpeter 357.
Dillner, Roheisen 53.
Direktion des Vereins chemischer Fabriken, Farbstoff 594.
Dittler u. Comp., Farbstoff 534.
Dittmar, Nickel 153.
Dittmar, R., Mörtel 717.
Divers, E., Knallquecksilber 377.
— Sodarückstand 1219.
Divine, S. R., Sprengpatronen 379.
Divis, Zucker 775.
Dixon, E. M., Wasser 1081.
Dixon, J. W., Papier 1152.
Dmitriew, Kefyr 1059.
Dobbie, J., Drachenblut 487.
Dobers, M., Silber 182.
Döbner, O., Chinolin 511.
Dönitz, E., Spiritus 1030.
Dollfus, Casein 1113.
Donath, E., Patina 246.
— Weissblech 251.
Dor, N. J., Thon 634.
Dorp, W. A. van, Farbstoff 582.
Dougall, J. S. Mc., Röstofen 222.
Dougall, H. Mc., Amalgamator 210.
Dougall, S. T. Mc., Schwefelsäure 299.
Dougherty, G. T., Zinkentsilberung 200.

Dralle, Ch., Farbstoff 521. 611.
Dralle, R., Glas 619.
Drechsel, E., Elektrolyse 1330.
Drechsler, C., Quecksilber 213.
Drechsler, G., Rübe 769.
Drews, A., Naphtol 507.
Dreyer, R., Russ 1157.
Dreyfus, E., Chlor 351.
— Phosphorsäure 366.
Drinkwater, Salzsäure 348.
Dudley, C. B., Kesselstein 1082.
Dudley, L., Iridium 238.
Dürre, Roheisen 67.
Dujardin, A., Vacuum 797.
Duncan, J., Ammoniak 311. 312.
— Erzconcentrator 209.
Dunstan, W. R., Strychnin 483.
Dupont, F., Zucker 861.
Dupré, F. W., Auslaugen 327.
— Sprengstoffe 375.
Dureaus, G., Osmose 838.
Durkes, G. H., Stein 724.
Duryee, G., Glasur 721.
Dyckerhoff, R., Cement 703.
Dziegiecki, Silber 182.

Eachran, D. M., Zucker 781.
Earhart, H., Amalgamator 210.
Ebell, P., Gährung 927.
— Karbolsäure 493.
Eberhardt, Wärme 1277.
Eckardt, H., Eisen 108.
Eckhardt, W., Ofen 646.
Eckhart, A., Thon 634.
Edson, J. B., Xylonit 1204.
Edwards, Ch., Eisen 116.
Egells, H., Verdampfen 447.
Effront, J., Toluol 497.
Egger, E., Wein 957.
— Wasser 1077.
Eggers, E., Glas 627.
Egleston, Amalgamation 210.
Eglestone, Th., Silber 176.
Ehrenwerth, T. v., Eisen 5. 116.
— Gas 1301.
Ehrhard, A., Bier 980.
Eichbaum, F., Seife 1197.
Einhorn, A., Benzaldehyd 506.
— Farbstoff 571.
Eiolart, A., Morphin 480.
Eissfeldt, Zucker 788.
Eitner, W., Knoppern 1207.
— Gerberei 1210. 1213. 1214.
— Thran 1215.
Ekman, C. D., Farbstoff 522.
— Zucker 883.
Elliot, A. H., Gas 1293.
Ellison, J., Roheisen 52.
Elsner, F., Cacao 1065.
Emerson-Reinolds, J., Thon 683.
Emich, F., Wasser 1225.
Emmel, C., Gasofen 648.
Emmerling, A., Futter 1071.
Emser Blei- und Silberwerk, Blei 172.
Engler, C., Oel 1194.
— Poudrette 1222.
Erdmenger, L., Cement 712.
Erling, J., Futter 1070.
Ernst, C. F., Silber 203.
Eschellmann, G., Schwefelsäure 296.
— Chlor 352.
Espeut, W. B., Zucker 883.
Etti, C., Tannin 465.
— Kino 487.
Eulner, Gummi 1203.
Ever, Farbstoff 541. 558.
Exeli, A., Quecksilber 214.
Eykman, J. F., Alkaloide 475. 480. 483.
— Phenol 494.

Fabricius, C., Lampe 1286.
Falières, E., Schwefelkohlenstoff 305.
Falke, J. v., Bronze 245.
Fallot, v., Eisen 253.
Farbenfabrik, vorm. F. Bayer u. Comp., Isatin 567.
— Farbstoff 588. 601.
Farbenfabrik, vorm. Brönner, Farbstoff 602.
Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Farbstoff 573. 574.
Farkac, R. W., Zucker 775.
Farmer, J., Färben 1107. 1108.
— Abfall 1222.
Farnkopf, E., Bier 988.
Faure, C. A., Natrium 238.
Faure, P., Thon 635.
— Stein 723.
Fehland, H., Roheisen 48.
— Hochofen 53.
Feix, J., Glas 624.
Felcmann, J., Osmose 839.
Fels, A., Sprengstoffe 375.
Fernau, G., Wolle 1090.
Fiegel, A., Papier 1151.
Field, Kerzen 1281.
Finkener, Vergoldung 248.
Fischer, E., Schwefelwasserstoff 307.
— Aldehyd 497.
— Dextrose 758.
Fischer, F., Lampe 1286.
— Magnesium 158. 1317.
— Aluminium 1319.
Fischer, H., Heizung 1303. 1307.
Fischer, M., Backofen 728.
Fischer, O., Chinolin 512.
— Benzaldehyd 535. 537.
— Farbstoff 538. 581.

Fischer, O., Anstrich 1201.
Fischer, T., Stärke 736.
Fischer u. Stiehl, Messen 881.
Fitch, W. B., Glas 624.
Fittbogen, Kartoffel 1069.
Flammer, Oel 1194.
Fleck, H., Glasur 683.
Fleischmann, Milch 1058.
Fleitmann, Th., Nickel 153. 154.
Flessa, R., Farbstoff 602.
Fletcher, Th., Gebläse 1296.
Fliesen, R., Ofen 645.
Fliessbach, P., Stärke 736.
Flodquist, W., Papier 1142.
Flückiger, F. A., Carvol 485.
Föhr, C. F., Silber 175.
Föhr, K. F., Blei 173.
Fölsche, R., Zucker 772.
Förster, M. v., Schiessbaumwolle 377.
Förster W., Thonerde 393.
Fonderie de Nickel, Ferronickel 246.
Fontaine, H., Vernickelung 155.
Foote, E., Aluminium 160.
Ford, B., Roheisen 51.
Forquignon, L., Eisen 97.
Forster, G., Hopfen 978.
Foucault, Th., Gas 1291.
Fousserau, Elektricität 1313.
Francke, G., Hefe 930.
Frank, A., Schlacke 44. 46.
— Brom 353.
Franke, D. V., Papier 1149.
Frankfurter Anilinfarbenfabrik, Gans u. Comp., Farbstoff 604.
Frasch, H., Salz 325.
Frauenkron, P., Soda 331.
Freeden, Zucker 788.
Freemann, Bleiweiss 405.
Fresenius, R., Cement 707.
Freund, L., Farbstoff 597.
Fridolin, A., Gerbstoffe 470.
Friederici, Th., Knallquecksilber 377.
Friedrich, C., Glas 616.
Fries, L., Stickstoff 993.
Frishmuth, W., Aluminium 156. 160.
Fritsch, R., Papier 1155.
Fritsche, G., Zucker 782.
— Spiritus 1030.
Froberg, C., Malz 970.
Frölich, Elektricität 1321.
Frohnknecht, W., Abfall 1222.
Frost, Zucker 812.
Frühling, H., Kalk 716.
Fry, G., Leim 1215.
Fues, R., Wärme 1276.
Fulda, G., Filter 1081.

Gabel, D., Milch 1061.
Gacon, A., Sprengpulver 380.
Gadsden, H. A., Aluminium 156.
Galland, N., Malz 970.
Gallup, J. W., Stein 723.
Gans, J., Zucker 782.
Gardner, E. V., Bleiweiss 402.
Garnier, C., Gewebe 1140.
Garnier, L., Schlacke 42.
Garnier, Ph., Leder 1214.
Garroway, W., Schwefelsäure 299.
Gaskell, H. jr., Soda 331.
Gasparin, P. de, Phosphorsäure 364.
Gastine, Schwefelkohlenstoff 306.
Gatehouse, Kohlen 1230.
Gauchy, Zucker 782.
Gaul, Spiritus 1015.
Gautier, F., Manganstahl 148.
Gautrelet, E., Kautschuk 1204.
Geigy, R., Pyridin 514.
Gelis, Schwefelkohlenstoff 305.
Gemperlé, J., Sprengstoffe 373.
Gerber, Rosanilin 502.
Gerber, N., Milch 1058.
Gerhartz, H., Milch 1058.
Gerlach, G. Th., Glycerin 1193.
Gerland, W., Rübe 769.
Gerrard, A. W., Atropin 474.
Gestetner, D., Schrift 1160.
Gfall, J. A., Hopfen 978.
Gibertini, A., Wein 946.
Gibson, A., Kumis 1058.
Giers, J., Eisen 132.
Giesche's Erben, G. v., Schwefelmetalle 220.
— Schwefligsäure 274.
Gignoux, J. E., Kupfer 399.
Gilbert, H., Guano 365.
Gilchrist, P. C., Kobalt 152.
Giles, W. G., Schwefligsäure 276.
Gilles, F. W., Sprengstoffe 379.
Gilmann, Ch., Thon 720.
Gintl, W. F., Kali 328.
— Kalk 715.
Girard, A., Mehl 726.
— Rübe 770. 771.
Gladding, Th. S., Phosphat 370.
Gladstone, J. H., Alkohol 451.
Glaser, C. F., Eisen 133.
— Arsenigsäure 413.
— Zinkoxyd 408.
— Guttapercha 1202.
— Gas 1290.
Gliot, H., Ofen 646.
Glock, G., Farbstoff 609.
Gluschkow, E., Schwefel 265.
Gnehm, R., Indigo 569.
Godefroy, L., Druck 427.
Göbel, F., Essig 454.
Göbl, W., Kupfer 161.
Göger, O., Malz 970.

Göppert, H., Hausschwamm 1228.
Göring, Th., Essig 455.
Görz, J., Zucker 779. 791. 794. 878. 913. 1330.
Gohl, A., Türkischrothöl 1121.
Goldammer, A., Kalk 386.
Goldberg, A., Stickstoff 500.
Goldschmidt, H., Campher 487.
— Carvol 486.
— Pyridin 514.
Goller, F. V., Rübe 772.
Goppelsröder, F., Persulfocyan 613.
— Oxycellulose 1113.
— Indigo 1128.
Gore, G., Elektrolyse 1331.
Goslich, Dämpfer 1013.
Gottschaldt, A., Gyps 719.
Gottstein, L., Glas 616.
Gräbe, C., Naphtol 507.
— Farbstoff 601. 606. 607.
Grässler, F., Farbstoff 606.
Grätzel, Magnesium 158. 1320.
Graham, J. A., Papier 1147.
Graham, J. E., Blei 247.
Grassi, G., Wärme 1305.
Grauel, H., Bier 997.
Gray, A., Glas 628.
Green, Salpetrigsäure 362.
Greening, F., Nitrocellulose 1204.
Greiner, E., Titriren 442.
Greshoff, Bixin 522.
Gresler, Eisen 119.
Gressler, E., Mineralwasser 1083.
Grevingk, E., Farbstoff 593.
Grey, D., Weissblech 250.
Griess, P., Farbstoff 592.
Griffiths, A. B., Chlorophyll 515.
Griffiths, Th., Eisen 118.
— Zink 408.
Grillo, J., Röstofen 270.
Groddeck, A. v., Eisen 40.
Grodzki, M., Lakton 452.
Groenland, Ch., Gerste 959.
Gross, M., Gas 1291.
Gross, Th. C., Thonerde 393.
Grosse, C. F. E., Glas 625.
Grossmann, M., Wismuth 410.
Grothe, H., Wolle 1090.
Grousilliers, H. de, Absorption 446.
Grouven, H., Kohlensäure 420.
— Schwefel 1218.
Grove, D., Backen 730.
Gruber, O. v., Schwefelsäure 300.
Grüneberg, Kainit 327.
Grüneberg, R., Lösen 326.
Gruhl, H., Kohlen 1231.
Guareschi, J., Naphtalin 507.
Gubbe, O., Invertzucker 869.
Gucci, P., Kupfer 401.
Günther, L., Stärke 743.
Guichard, Thermometer 1276.
Gutberlet, Sammt 1140.
Guttmann, O., Sprengstoffe 375. 376. 380.
Gutzeit, Arsen 412.
Gutzkow, F., Silberamalgam 207.
Guyard, A., Titriren 444.
— Tannin 466.

Haarmann, Vanillin 484.
Haas, A., Thon 639.
Haas, B., Zucker 750.
Habenicht, C. M., Weissblech 250.
Habermann, J., Flasche 437.
— Zucker 757.
Habermann, R., Lupinen 1071.
Häbler, Th., Bleichen 1104.
Hädrich, B., Ofen 650.
Hägele, C., Plattiren 217.
Hänisch, Schwefligsäure 271.
Hänsch, Polarisation 445. 856.
— Licht 1259.
Hänschke u. Comp., Gyps 718.
Haesendonck, Zucker 797.
Hagemann, G. A., Wärme 1304.
Hagen, L., Trocknen 1298.
Hager, H., Salpetersäure 361.
— Kali 331.
— Arsen 413.
Hahn, O. H., Eisen 41.
Hahn, S., Elfenbein 1204.
Hall, B., Spiritus 1015.
Hamburger, S., Hüttenrauch 302.
Hampe, W., Mangan 141.
Hampel, J., Spiritus 1017.
Hanausek, T., Knochen 1166.
— Nahrung 1068. 1069.
— Pelz 1091.
Hand-Smith, G., Bleiweiss 405.
Hannan, R., Sprengstoffe 380.
Hannover, M. A., Gerste 962.
Hanofsky, K., Wasserstoff 418.
Hansen, E. Ch., Hefe 919. 920. 932.
Hantzsch, A., Pyridin 514.
Harned, F. P., Alkalien 346.
Harperath, L., Zucker 812.
Hart, E., Destillation 485.
Hart, W. B., Weinstein 459.
Hartig, E., Stein 725.
Hartmann, J. M., Eisenerze 7.
Hartwich, C., Gallen 1205.
Harvey, Jod 354.
Hasenclever, R., Schlacke 43.
— Schwefelsäure 278. 340.
Hassack, C., Bronze 242.
Hatschek, L., Malz 970.
Hauch, A., Gold 1327.
Haupt, Th., Quecksilbererze 217.

Hausmann, Leder 1215.
Hautefeuille, P., Phosphorsäure 365.
Hawdon, W., Roheisen 49.
Hayduck, M., Hefe 922. 929. 932. 972.
— Bier 996.
Hazard, J., Thon 632.
Hazura, K., Morin 519.
Heberle, O., Zink 220.
Hecksteden, E., Spiritus 1032.
Hefner-Alteneck, v., Licht 1262.
Heiden, D., Futter 1070.
Heijak, J., Hopfen 975.
Heim, A., Wasser 1077.
Heim, O., Kohle 1231.
Heinecke, Thon 657.
Heinemann, J., Gyps 719.
Heintz, Stein 718.
Heinzel, C., Cement 691. 710.
Heinzelmann, G., Essig 452.
— Bier 1007.
Heinzelmann, B., Schlempe 1032.
Heinzerling, Ch., Glycerin 1191.
Hell, C., Oel 487.
— Wachs 1279.
Hellen, A. zur, Eisenerze 118.
Hellriegel, H., Zucker 776.
Hemmerling, J., Stein 721.
Henderson, G., Drachenblut 487.
Henderson, J., Eisen 106.
Hennezel, P. F. de, Rübe 772.
Henrich, C., Anglesit 173.
Hentschel, O., Spiritus 1018.
Henzold, O., Glas 626.
Heppe, G., Cassiaöl 485. 486.
Herberts, H., Glaubersalz 335.
Herbertz, Statistik 913.
Herbertz, F. A., Eisen 94.
Herberz, H., Koks 1235. 1240.
Herhold, B., Smirgel 725.
Hering, C. A., Antimon 236.
Hering, R., Wasser 1077.
Herles, F., Titriren 443.
Herre, W., Papier 1154.
Herrenschmidt, H., Kobalt 152.
— Mangan 396.
Herrmann, R. P., Zink 234.
Hertel, E. L., Filter 784.
Hertrampf, O., Ofen 646.
Herzfeld, A., Zucker 867. 876.
Herzfeld, J., Chinolin 513.
Herzig, J. Quercetin 483.
Herzog, M., Sauerstoff 415.
— Fett 1191.
Hertzog, G., Eisen 95.
Hess, B., Stein 722.
Hess, Ph., Sprengstoffe 373.
Hesse, O., Alkaloide 476. 480.
Hetschold, F. H., Thon 645.
Heusser, E., Kohlenwasserstoffe 488.
Heyrowsky, E., Sprengstoffe 382.
Hilgenstock, G., Eisen 29.
Hilger, Salpetersäure 1075.
Hilke, H., Brod 728.
Hill, A. F., Flusseisen 115.
Hiller, Aluminium 159.
Hiltawski, A., Theer 488.
Hirsch, F., Naphtalin 489.
Hirsch, W., Glas 619.
Hirzel, H., Gas 1291.
Hjelt, E., Fluorescein 550.
Hobson, J. B., Borsäure 422.
Hock, C., Farbstoff 556.
Höfer, H., Erzlager 168.
Höhnel, F. v., Faserstoff 1091. 1095.
— Fett 1186.
Höltken, B., Osmose 839.
Hönig, Zucker 757.
Höpfner, C., Zucker 789.
— Elektricität 1314. 1316.
Hofmann, A. W., Coniin 478.
— Pyridin 514.
Hoffmann, Spiritus 1015.
Hoffmann, F., Thon 652.
Hoffmann, G., Koks 1240.
Hollrung, M., Rüben 765.
Holström, W., Zündholz 1310.
Holland, P., Benzol 489.
Holley, G. W., Glas 626.
Holliday, R., Indigo 1127.
Holthoff, C., Mangan 397.
— Arsen 413.
— Silicat 631.
Holzner, G., Malz 970.
— Bier 998. 999.
— Bieruntersuchung 1003.
Honigmann, M., Natron 346.
Hoogewerff, S., Farbstoff 582.
Hoppe, G., Titriren 441.
Horstig, v., Phosphorit 364.
Hote, L', Arsen 235.
Houdes, A., Colchicin 478.
Howard, W. C., Thebaïn 480.
Howe, H. M., Eisen 41.
Hübl, Fett 1167.
Hübner, R., Bürette 443.
— Filter 785.
Hühnerkopf, Hopfen 975.
Hueppe, F., Milch 1050.
Hütte, F., Ofen 645.
Hüttgen, B., Osmose 838.
Hufschmidt, F., Arsen 236.
Hugoniot, Sprengstoffe 375.
Hulwa, F., Filter 785. 792.
— Messen 882.
— Abwasser 1225.
Humboldt, Zucker 774.
Huntington, A. K., Silber 182.
Hupfeld, W., Flusseisen 115.

Hurter, F., Soda 331, 333, 337.
— Sulfit 347.
Hutchinson, C., Abfall 1224.
Huth, A. K., Gummi 1203.
Hyatt, J. W., Filter 1080.

Ilges, R., Zucker 795.
Ilmenauer Porzellanfabrik 684.
Imray, J., Eisen 111.
Irving, A., Salpetersäure 358.
Iwand, Gummi 1204.

Jablochkoff, Aluminium 159.
Jackson, C. L., Curcumin 521.
Jackson, H., Wasser 1075.
Jackson, R., Gerbstoff 1213.
Jacobi, R., Kohlen 1230.
Jacobsen, E., Pyridin 578.
Jacobsen, O., Benzoësäure 459.
— Xylol 508.
Jacoby, Wolle 1089.
Jäger, Wärme 1277.
Jäger, A., Eisenerze 1.
Jäger, E., Backen 730.
Jännicke, F., Thon 630.
Jagenburg, J., Färben 1136.
Jahn, G., Ofen 650.
Jameson, J., Koks 1236. 1238.
Jamieson, D., Färben 1140.
Jaumain, A., Eisen 95.
Jay, Wein 938. 946.
Jerzmanowski, E. J., Gas 1291.
Jeschek, F., Bier 982.
Jeserich, P., Wasser 1085.
— Seife 1195. 1197.
Jobbins, E. H., Bronzen 246.
Jobst, P., Galvanoplastik 1320.
Jörgensen, A., Hefe, 921. 932.
Johannsen, Gerste 959.
Johnson, S. H., Filter 1081.
Jonath, O. F., Cement 712.
Jones, W. R., Eisen 118.
Journet, Gebr., Gyps 719.
Jünemann, Zucker 782.
Jüptner, H. v., Eisen 24.
Julien, A., Eisenerze 6.
Julius, P., Benzidin 501.
Jungck, M., Eisen 103.

Kahlbaum, F. W. A. Destillation 435.
Kahnert, J., Theer 488.
Kalt, H. P., Stärke 745.
Kaltwasser, O., Thon 643.
Kappers, J. A., Stärke 737.
Kasalowsky, J., Osmose 839.
Kaufhold, F., Feuer 1309.
Kawakita, M., Knallquecksilber 377.
Kayler, A., Stärkezucker 750.
Kayser, R., Safran 518.
Kayser, R., Wein 943. 935. 948.
— Tinte 1156.
— Lack 1198.
Kegel, Farbstoff 556.
Keil, P., Roheisen 119.
Keil, Th., Kohlensäure 1084.
Keiser, E. H., Phosphor 363.
Keith, Silber 181.
Kellner, C., Papier 1149.
Kellner, O., Nahrung 1066.
Kellner, W., Salz 325.
Kempe, A., Hopfen 977.
Kendall, J. A., Benzol 488.
Kennedy, G. W., Oel 485.
Kessler, Stein 723.
Kette, W., Stärke 733. 737.
Kidwood, B., Erdöl 1285.
Kiliani, M., Zink 234.
Kirberg, H., Bleiweiss 404. 407.
Kirchner, E., Papier 1152.
Kissling, R., Erdöl 1285.
Kleemann, F., Zucker 781.
Kleemann, L., Zinköfen 223.
Klein, V., Leder 1215.
Kleinert, Kreosot 493.
— Bier 1006.
Kleinschmidt, J. L., Zinn 237.
Klenze, v., Milch 1061. 1063.
Kliedwordt, J. H., Holz 1227.
Klien, G., Futter 1071.
Klingenberg, W., Wein 946.
Klinger, A., Wein 947.
Klinger, H., Toluidin 497.
— Siegburgit 1230.
Klinkhardt, R., Spiritus 1019.
Klönne, A., Koks 1235.
— Gas 1287. 1288. 1292.
Klüpfel, G., Roheisen 68.
Knop, W., Superphosphate 367.
— Zucker 882.
Knorr, L., Antipyrin 1224.
Knorr, R., Chinolin 577. 579.
Knowles, G., Papier 1151.
Kny, L., Hefe 919.
Koch, Tapeten 1155.
Koch, G. v., Cement 713.
Koch, R., Cholera 1071.
Koch, W. E., Silber 182.
Köchlin, C., Färben 1138.
Köchlin, H., Bleichen 1105. 1106.
— Chrombefestigung 1116.
— Färben 1132.
Kölitz, E., Hefe 931.
Kölle, H., Raffinadkupfer 167.
König, J., Phosphorsäure 371.
— Knochen 1165.
Königin Marienhütte, Eisen 48.
Königs, W., Chinin 476.
— Pyridin 514.

Körner, G., Farbstoff 538.
Körting, Gebr., Ammoniak 316.
Kohlrausch, F., Elektricität 1312.
Kokosinski, E., Malz 980.
Konradi, A., Knochen 1166.
Korschelt, O., Fett 1182.
Kosmann, Flugstaubprodukte 224.
— Schwefelwasserstoff 306.
— Thon 630.
Kostanecki, St. v., Farbstoff 593.
Kramer, G. O., Thon 634.
Krandauer, M., Bier 982.
Krause, E., Rost 252.
Kraut, K., Chlor 351.
— Papier 1141.
Krämer, Ch., Farbstoff 554.
— Oel 1194.
— Resorcin 591.
Kreis, H., Destillation 429.
Kremer, A., Thran 1190.
Kretschy, M., Anamirtin 481.
Kreusler, U., Glas 626.
Kreuzhage, C., Dünger 1224.
Kröber, W., Wasser 1076.
Kröger, F., Zucker 803.
Kronberg, H., Bier 998.
Kropf, O., Kohlensäure 1083.
Krouchkoll, Aluminium 160.
Kroupa, G., Quecksilber 213.
Krüs, H., Licht 1260.
Krüzner, C., Malz 970.
Kruis, Gährung, 1028.
Krupp, F., Panzerplatten 133.
— Wärme 1278.
Krutwig, J., Jodkalium 356.
Kühn, J., Rübe 771.
Kühnell, A., Gas 1294.
Kuhn, O., Kupfer 163.
Kuhn, Th., Rübe 772.
Kunath, Ammoniak 311.
— Gas 1292.
Kunheim, H., Ferrocyan 470.
— Bier 996.
Kunheim & Co., Gaswasser 309.
Kuntze, L., Rübe 769.
Kupelwieser, F., Roheisen 60.
Kux, A., Spiritus 1032.

Lackowicz, B., Benzoesäure 508.
Lacroix, Thon 652.
Ladenburg, A., Alkaloide 475. 479. 481.
Ladureau, Abfall 1222.
Lalance, A., Färben 1107.
Lallemant, G. A., Kupfererz 161.
Landolt, H., Zucker 857.
Landrin, E., Cement 695.
Landry, A. C., Stärkezucker 750.
Landsberg, Blei 261.
Langbeck, H. W., Oele 485.
Lankow, F., Spiritus 1014.
Larsson, C., Eisen 111.
Lauber, E., Färben 1125.
Lauer, Ch., Kohlensäure 420.
Lauth, Ch., Thon 635. 683.
Lavandier, le, Rübe 768.
Lawrence, W., Spiritus 1013. 1028.
— Milch 1057.
Lebaudy, Zucker 823.
Lebedeff, A., Fett 1191.
Lebreau, J. M., Oel 1195.
Lecco, M. T., Phenyl 504.
Lechatelier, Cement 695.
Leclercq, E., Vacuum 797.
Ledebur, A., Eisen 26. 33. 40. 98. 115. 121. 131.
— Mangan 145.
Leder, G., Oel 1189.
Lee, Ch. T., Indigo 569.
Leeds, A. R., Wasserstoff 417.
— Wasser 1074.
— Seife 1198.
Leeds Manufacturing Comp., Echurin 557.
Legler, L., Cacao 1064.
Lehmann, R., Zucker 872.
Lehn, W., Kohle 1234.
Lehnartz, J. F., Rübe 772.
Leichtlin, Schrift 1160.
Lenz, W., Brod 731.
— Honig 1043.
— Pfeffer 1067.
Leplay, H., Baryum 389.
— Fett 1181.
— L., Osmose 840.
Leseigneur, L. Th., Kalk 715.
Lesley, W., Cement 690.
Letzerich, L., Wasser 1073.
Leupold, A., Filter 787.
Levallois, A., Oele 484.
Leverkus, C., Färben 1136.
Levoir, E., Legirungen 247.
Lewinstein, J., Xylol 495.
— Naphtol 508.
— Farbstoff 605.
Leybold, E., Erdöl 1284.
Leyer, K., Zucker 775.
Leyk, J. v., Stabeisen 261.
Licht, O., Bürette 443.
— Zucker 779. 783.
Lidow, A., Persulfocyan 613.
— Seide 1091.
Liebe, J. P., Zucker 793.
Liebermann, C., Quercitrin 470.
— Chinovin 475.
— Farbstoff 593. 609.
Liebermann, L., Milch 1054.
Liebreich, Seife 1195.

Liebscher, G., Zucker 775.
Liechti, L., Anilin 545.
— Eisenbeize 1114.
— Türkischroth 1122. 1124.
Liesegang, E., Lichtpausen 1160.
Lifschütz, J., Farbstoff 610.
Lilienfein, C., Brenner 1286.
Limousin, Kautschuk 1203.
Linde, Eis 1087.
Linke, H., Backofen 728.
Lintner, C., Malz 968.
— Brauerei 980.
Lintner, C. jun., Gährung 925.
— Malz 974.
— Bier 989.
Lipp, A., Indol 570.
Lipp, F., Eisen 4. 7.
Lippmann, E. O. v., Zucker 803. 812.
— Melasse 866.
Lissagaray, Fett 1181.
Livache, Schwefelkohlenstoff 306.
Ljubawin, N., Phosphorit 364.
Lloyd, F. J., Phosphat 370.
Lodin, Kohlen 1229.
Löflund, E., Milch 1057.
Loges, G., Kohlensäure 438.
— Wasser 1075.
Loiseau, D., Zucker 819.
Loive, Jod 354.
Longi, A., Salpetersäure 358. 361.
Longmore, J., Farbstoff 613.
Loo, H. v., Chinolin 512.
Lorenz, F., Ammoniak 313.
— Gummi 1203.
Losanitsch, S. M., Chrom 394.
Lotter, Nickel 152.
Lucas, G., Panzerplatten 133.
Lueger, Sandfilter 1077.
Lürmann, F. W., Hochofen 48. 51. 59. 67.
— Ammoniak 313.
— Koks 1248.
— Gas 1303.
Lütche, C., Firniss 1330.
Luhmann, E., Kohlensäure 1084.
Lundin, E., Eisen 20.
Lunge, G., Schwefelsäure 277. 282. 300. 302.
— Gloverthurm 284.
— Soda 342. 345.
— Ammoniak 324.
— Chlor 351.
— Destillation 427.
— Amine 501.
— Resorcin 549.
— Glas 616.
— Wasser 1077.
— Spiritus 1032.
Lux, F., Gas 1307.
Lynch, J., Stein 720.
Lyons, A. B., Oel 1191.
Lyte, F. M., Rost 252.
— Blei 401.

Maben, Th., Kalk 385.
— Milch 1058.
Macco, H., Gas 1300.
Mac Farlane, Th., Zink 408.
Mach, E., Gährung 935.
Machenhauer, F., Farbstoff 534.
Mackintosh, J. B., Mangan 145.
Mactear, J., Schwefelsäure 291.
Maercker, M., Stärke 733.
— Rüben 762. 768. 771. 775. 776.
— Gerste 958. 1019.
— Rübenblätter 1069.
Magnier de la Source, Wein 946.
Magowan, F. A., Thon 634.
Maguin, D., Soda 338.
Maiche, L., Stärke 736.
Maignen, P. A., Filter 1080.
Majert, W., Farbstoff 559. 607.
— Chinaldin 576.
Manhés, P., Nickelstein 150.
Mann, J., Stein 722.
— Gährung 1027.
Mannesmann, A., Eisen 133.
Manoury, Zucker 777.
Manufacture de Javel, Schwefelsäure 299.
Marasse, S., Rhodan 471.
Marcano, Teig 728.
March, Thon 688.
Marcinelle, J. D., China 475.
Marek, Rüben 767.
Marey, Wasser 1073.
Margary, L., Färberei 1139.
Marguerite-Delacharlonny, P., Aluminiumsulfat 393.
Marix, A., Gährung 1028.
— Fett 1184.
Markownikow, W., Kanarin 613.
Marmol, F. del, Glas 619.
Marquart, G., Bronzen 242.
Marshall, J. Ch., Gerbsäure 470.
Martens, A., Eisen 9.
Martin, A. G., Bürette 443.
— Lampe 1286.
Martin, J. C., Bleiweiss 405.
Marx, L., Gerste 962.
Mathesius, W., Analysen 441.
Mathieu, J. A., Essig 453.
Matter, C., Farben 1110.
Mauer, H., Santonin 483.
Maumené, E. J., Mangan 935. 1066.
Mayer, A., Schleuder 797.
Mecus, L., Schlempe 1032.
Medicus, L., Wein 938. 948.

Meissl, E., Hefe 931.
— Fett 1191.
Meldola, R., Salpetrigsäure 362.
— Farbstoff 601. 605.
Mendelejew, D., Schwefelsäure 302.
Mendheim, G., Ofen 642.
Menzies, W. J., Schwefelsäure 300.
Merkens, Gaswasser 311.
Merling, G., Belladonin 475.
Merz, F., Milch 1058. 1060.
Meunier, W., Kesselstein 1081.
Mewburn, J. C., Färben 1137.
Meyer, v., Papier 1141.
Meyer, A., Oel 1189.
Meyer, G., Wolle 1088.
— Papier 1154.
Meyer, O. E., Licht 1276.
Meyer, O., Hefe 931.
Meyer, P. J., Farbstoff 566.
Meyer, V., Abdampfen 425.
— Tiophen 491.
— Schwefel 567.
— Phenylhydrazin 504.
— Farbstoff 612.
— Spiritus 1032.
— Pflanze 1224.
Michael, A., Stärke 743.
Michael, R., Pyridin 514.
Michaelis, C., Quecksilber 217.
Michaëlis, V., Essig 456.
Michaelis, W., Cement 704. 705.
Michel, K., Bier 999.
Michelet, R., Stein 723.
Mik, E., Vacuum 797.
Miller, H. v., Schwefelwasserstoff 307.
— Schwefel 1221.
Miller, O., Farbstoff 612.
Miller, W. v., Chinolin 511.
Mills, E. J., Wasserstoff 416.
— Sprengstoffe 380.
— Färben 1111.
— Fett 1179.
Minthorn, D., Papier 1151.
Miskey, J. v., Bleiöfen 171.
Mitscherlich, Papier 1141. 1151.
Möhlau, R., Farbstoff 564. 583. 586.
Möldner, W., Lampe 1286.
Möller, J., Mehl 727.
Möller, K., Gas 1300.
Mohr, C., Salpetersäure 362.
— Phosphat 369.
Moldenhauer, C., Glycerin 1191.
Molloy, B. Ch., Amalgamation 210.
Moncur, J., Roheisen 51.
Mond, L., Soda 333. 341.
— Salzsäure 347.
— Phosphorsäure 366.
Monnier, Licht 1262.
Moody, W., Strontium 391.
Moore, R. W., Butter 1062.
Moore, Th., Zink 409.
Moorhead, J. B., Roheisen 94.
Morbitzer, F., Cement 691.
More, J. P. y, Heber 440.
Moreau, G., Quecksilber 216.
Morgan, J. M., Indigo 569.
Morgen, A., Dünger 1223.
Morgenroth, Thon 637.
Moritz, J., Weine 937. 957.
Morrisson, E., Cement 703.
Moscicki, Hefe 930.
Mothes, O., Kalk 716.
Müllenhoff, K., Honig 1042.
Müller, A., Türkischroth 1125.
Müller, B., Kleidung 1141.
Müller, E., Draht 249.
— Festigkeit 1101.
Müller, F., Eisen 95. 122.
Müller, H. W., Malz 970.
— Wein 934.
Müller, J., Münzen 1327.
Müller-Jacobs, Türkischrothöl 1117. 1118. 1122.
Münch, H., Nitroglycerin 372.
Muencke, A., Kohlensäure 420.
Muencke, R., Kohlensäure 438.
— Brenner 1297.
Müthel, M., Firniss 1330.
Mukharji, T. N., Piuri 613.
Munroe, Ch. E., Sprenggelatine 372.
— Pulver 376.
Muntz, A., Luft 1305.
Murjahn, E., Stein 723.
Musset, F., Aether 450.
— Gerbsäuren 467.
Muspratt, E. K., Chlor 352.
Muth, E., Papier 1153.
Mylius, F., Juglon 479.

Naef, P., Schwefelsäure 284.
Nafzger, F., Wachs 1280.
Nagel, J., Stein 721.
Nageli, E., Campher 487.
Nasse, O., Tannin 465.
Naudin, L., Anthemen 485.
Naylor, W. A., Alkaloid 479.
Neilson, Ammoniak 318.
Nessler, J., Wein 935. 937. 939. 948.
Netsch, Thon 634.
Nettekoven, Kali 326.
Netto, C., Galvanoplastik 1320.
Neuendahl, L. v., Schachtofen 222.
Neumeyer, H., Ammoniak 313.
— Knochen 1163.
Neville, C., Orcin 509.
Nichols, R., Wasser 1077.
Nicolai, Hefe 935.
Nicolau, Kesselstein 1082.

Niedermayer, M., Kalk 716.
Nietzki, R., Farbstoff 564. 584.
Niewerth, H., Aluminium 155. 160.
— Strontian 391.
Nobbe, F., Zink 409.
— Mehl 726.
— Weinstock 932.
Nölting, E., Benzin 1294.
— Theer 506.
— Farbstoff 582. 586.
Nordenström, G., Eisenerze 5.
Nordmann, C. O., Strontian 386.
North, Jod 354.
Novak, Wasser 1076.
Nowlan, F., Papier 1155.
Nowoczek, A., Rübe 769.
Nugues, Zucker 819.

Obermaier, J. O., Färben 1109.
Odernheimer, E., Farbstoff 568.
Oechsner de Coninck, Farbstoff 582.
Oesterreich. Verein für chemische Produktion, Papier 1151.
Oldham, W., Filter 1080.
Oliveri, V., Quassiin 482.
Olschewsky, W., Thon 633. 686.
Olszewski, K., Gase 416. 419.
Opl, C., Schwefelwasserstoff 307.
Oriol, R., Quecksilber 215.
Ortmans, V. J., Schleuder 797.
Osborne, Th. B., Zink 409.
Ostermeyer, E., Chinolin 512.
Ott, A., Malz 971.
— Bier 1008.
Otto, C., Koks 1240.
Otto, R., Schwefelwasserstoff 306.
— Citronensäure 458.
Otto, Th., Zucker 782.

Page, A. G., Chloral 451.
Pannertz, F., Stein 721.
Parenty, H., Auslaugen 1212.
Parker, W., Stahlguss 132.
Parnell, E. W., Natron 345.
Parry, J., Eisen 25. 127.
Parsons, P. M., Manganbronze 149.
Partenheimer, L., Hefe 928.
Patrize, Thon 689.
Patrzek, P., Rübe 772.
Paucksch, H., Spiritus 1030.
Paul, B. H., Homochinin 476.
Paul, L., Farbstoff 589.
Paulsen, A., Glas 614.
Paulsen, W., Stärke 733.
Pawlow, W., Schwefelsäure 302.
Pawolleck, B., Chrom 394.
Pechnik, E., Zucker 801.
Peine, G., Zimmtaldehyd 505.
Péligot, E., Schwefelkohlenstoff 306.
Pellet, H., Zucker 768. 788. 845.
— Milchzucker 1061.
Pelzer, F., Malz 970.
Perger, Morphium 480.
Perret, Gerbsäure 466.
— Filter 787.
— Wein 933.
Perrodil, de, Cement 696.
Persoz, J., Beize 1111.
Perutz, H., Wachs 1280.
Peschke, Abfall 1225.
Peter, H. v., Milch 1053.
Peters, E. D., Eisen 41.
Petersen, C., Milch 1061.
Petersen, D., Hefe 928.
Peterson, H., Chrom 395.
Petersson, M., Glas 619.
Pettenkofer, Stein 725.
Pfeffer, H., Holz 1228.
Pfeiffer, F., Spargel 1068.
Pfeiffert, G., Kühler 1027.
Pflücker y Rio, Silber 209.
Pfropfe, H., Melasse 842.
Phillips, H., Benzol 489.
Pichler, J., Sprengstoffe 375.
Pick, P., Farbstoff 541. 558.
Pictet, R. P., Papier 1147.
Piefke, C., Filter 1081.
Pielsticker, C. M., Flusseisen 95.
Pieper, C., Filter 1080.
Pierre, Kautschuk 1201.
Pike, E., Amalgamator 210.
Pile, Milch 1053.
Pitschke, R., Toluidin 497.
Platz, B., Eisen 28.
Plönnies, R., Trocknen 1297.
Pöch, Kupferraffinirung 167.
Pöleke, C., Zucker 788.
Poetsch, H., Erdöl 1282.
Pötsch, W., Nitroglycerin 371.
Pohl, C., Hefe 928.
Pohl, O. E., Glas 623.
Pokorny, F., Zucker 773.
Polacci, E., Schwefel 268.
Poleck, Arsen 412.
— Sassafrasöl 487.
Polenz, v., Nessel 1097.
Polkinghorne, J., Sprengstoff 379.
Pollack, H., Gas 1295.
Polson, J., Stärke 736.
Pommer, G., Hefe 927.
Poncelet, Kesselstein 1081.
Pond, G. H., Papier 1152.
Pornitz, U., Färben 1107.
Porter, J. H., Wasser 1081.
Pratt, J. W., Ammoniak 324.
Prescott, Kupfer 162.
Prior, E., Farbe 1156.

Priwoznik, E., Kupfer 163.
Probert, E., Silber 182.
Prochoroff, Farbstoff 612. 1130.
Procter, H. R., Tannin 469.
Pröber, G., Zucker 784. 797.
Provins, Zucker 778.
Prunier, H., Cement 697.
Prus, G., Zinkerze 218.
Przyborski, M., Braunkohlen 1229.
Pufahl, O., Kupferraffinat 161.
Punshon, R., Sprengstoffe 380.
Pusch, Th., Bürette 443.
— Citronensäure 458.
Puvrez, O., Filter 785.
Pzillas, R., Spiritus 1014.

Rabourdin, H., Pfeffer 1068.
Rachner, A., Stein 723.
Radisson, St. C., Fett 1185.
Raillard, Kesselstein 1081.
Ramsey, W., Ammoniak 323.
Randol, J. B., Quecksilber 217.
Rasch, H., Thon 642.
Rassmus, F., Rüben 772. 1287.
Rath, F., Zucker 797.
— Spiritus 1014.
Rath, W., Papier 1150.
Rathbone, E. P., Silber 203.
Rawes, F. B., Schwefel 266.
Rawson, Kupfer 399.
Raydt, W., Kohlensäure 420. 1085.
— Bier 996.
Readman, J. B., Kobalt 152.
Reboux, Rübe 772.
Reck, H., Silbergruben 175.
Redwood, Belladonna 474.
Rees, Hefe 918.
Reese, F., Eis 1087.
Regnauld, J., Methylalkohol 449.
— Oel 1189.
Rehwald, F., Kleber 738.
Reichardt, E., Gyps 719.
— Butter 1062.
Reichel, C., Eisen 134.
Reidemeister, C., Soda 339.
Reihlen, F. A., Gährfaser 929.
Reim, F., Bier 1007.
Reimann, Wolle 1089.
Reimer, Vanillin 484.
Reinecken, F. A., Entzinnung 250.
Reinhardt, C., Koks 1257.
Reinisch, E., Farbstoff 553.
Reinke, Gerste 960.
— Spiritus 1012. 1032.
Reinsch, P. F., Geldmünzen 240.
Reissmann, A., Knochen 1165.
Rémaury, H., Roheisen 51.
Remsen, J., Phosphor 363.
Rémy, G., Zucker 775.
Renard, A., Harzöle 485.
— Chinagras 1098.
— Färben 1134.
Rennie, A. G., Färben 1111.
Renouf, E., Farbstoff 541. 581.
Reunert, W., Sprengstoffe 376.
Reuss, P., Zucker 843.
Reuss, W., Schwefelwasserstoff 306.
Reuter, A., Xylole 496.
Reuter, Stein 725.
Reyer, E., Legirungen 246.
Ribbach, L., Stein 722.
Richard, Gebr., Wärme 1276.
Richter, P. J., Appretur 1141.
Richter, W., Eis 1086.
Ricour, Kesselstein 1082.
Rideal, Salpetrigsäure 362.
Riebe, A., Malz 969. 972.
Riegel, M., Gerbstoff 1211.
Riekes, W., Strontian 386.
Riley, J., Eisen 17. 110.
Ringel, G., Roheisen 91.
Ripley, R. S., Kupfer 167.
Rissmüller, F. A., Knochen 1161.
Ritthausen, H., Betain 1070.
Rizza, B., Asaron 474.
Roberts, J., Leder 1214.
Rochas, A. de, Feuer 1309.
Rocour, G., Eisen 46.
Römer, H., Rübe 771.
Röntgen, W. C., Wärme 1305.
Röse, B., Spiritus 1033.
Rösing, B., Silber 203.
Rössler, H., Ofen 1296.
Rogers, J., Elektricität 1317.
Rohrmann, L., Salpetersäure 357.
Roller, A., Zündholz 1311.
Rommier, A., Hefe 935.
Rose, O., Elektricität 1332.
Rosenberg, Kesselstein 1082.
Rosenstiehl, A., Rosanilin 502.
— Farben 1141.
Rosicki, H., Luft 1306.
Rosoll, A., Saponin 483.
— Helichrysin 519.
Ross, J. H., Traubenzucker 749.
Rossdeutscher, E., Holz 1227.
Rosskam, E., Wolle 1090.
Rost, O., Ofen 649.
Roth, A., Papier 1152.
Roth, C., Wolle 1091.
Roth, C. F., Backen 731.
Roth, L., Cement 690.
— Erdöl 1282.
Roth, M., Bleiweiss 402.
Rothe, F., Zucker 796.
Rousseau, G., Manganat 397.
Roussel, E., Färben 1137.
Rowel, W. A., Cölestin 386.

Rückert, W., Luft 1308.
Rückmann, J. P., Bleichen 1103.
Rühne, J. F., Ofen 650.
Rüst, Kupferschiefer 161.
Rullmann, A., Pappe 1158.
Rummelin, E., Färben 1109.
Rupp, W., Papier 1155.
Ruppert, O., Koks 1235. 1239.
Rushell, E. H., Silber 180. 181.
Russel Allen, Eisen 110.
Ruthenberg, M., Glas 614.
Rutschmann, F., Hopfen 975.

Saare, O., Stärke 733. 735. 737.
— Stärkebestimmung 739. 741.
Sacc, Salpeter 357.
Sachs, F., Zucker 853. 861.
Sachsse, R., Chlorophyll 515.
Särnström, C. G., Eisenerze 23.
Salom, P. G., Eisen 25.
Salomon, A. G., Gährung 996.
Salzmann, Ch., Spiritus 1032.
Sambuc, Milch 1054.
Sanchez Ochoa, G., Schwefel 265.
Sandberger, F., Zinngänge 237.
Sandmeyer, T., Amid 503.
Sanguinetti, Ch. A., Fett 1181.
Sarres, G., Papier 1152.
Sauerbrey, G., Trockenapparat 327.
Savigny, E., Farbstoff 522.
Schaeffer, Ch. A., Tantalite 237.
Schaeffer, G., Faser 1113.
Schaerges, C., Chinolin 511.
Schaub, C., Stärke 736.
Scheele, Th. E., Phosphorsäure 366.
Scheibler, C., Schlacke 42.
— Zucker 777. 878.
— Melasse 821. 866.
Scheibler, F., Zucker 803.
Scheinert, Wein 935.
Schelle, R., Erze 168. 174.
Schenkel, J., Erdöl 1285.
Schernthanner, A., Salz 325.
Schertel, Rauchschäden 234.
Scheurer, A., Farbstoff 611.
— Färben 1126.
Scheurer-Kestner, Schwefelsäure 300.
Schierholz, A., Glas 624.
— Email 684.
Schiff, J., Safrol 487.
Schimmel & Co., Rosenöl 487.
Schirmer, Zucker 788.
Schlegel, Th., Ofen 645. 646.
Schlesische Kohlenwerke, Koks 1234.
Schlickum, Arsen 413.
Schliwa, R., Schlacke 42.
Schmachtenberg, W., Eisen 118.
Schmahl, H., Löthen 249.
Schmahl, J., Pichen 996.
Schmelck, L., Lampe 1286.
Schmerler, O., Wolle 1088.
Schmid, H., Anilinschwarz 545.
— Kanarin 613. 1130.
— Chinagras 1099.
— Türkischroth 1124.
— Indigo 1127.
— Färben 1135.
Schmidhammer, W., Roheisen 64.
Schmidt, A., Thon 682.
Schmidt, C., Farbstoff 535.
Schmidt, E., Coffeïn 477.
— Pikrotoxin 481.
Schmidt, F., Polarisation 445. 856.
— Licht 1259.
Schmidt, W., Spiritus 1020.
— Kohlen 1230.
Schmitt, C., Zucker 759.
Schmitt, E., Butter 1062.
Schmitt, M. N., Glas 624.
Schmitz, S., Analysen 440.
Schneider, A. F., Eisen 41.
Schneider, B., Bier 981.
Schneider, C., Wasser 1076.
Schneider, L., Eisen 7.
— Cementkupfer 162.
— Schwefel 266.
Schneider, W., Knochen 1161.
Schön, Ch. A. W., Glas 617.
Schönau, Gebr., Thon 684.
Schönberg, J., Metall 254.
Schönjahn, Keim 762.
Schöttler, R., Zucker 812.
Scholvien, Zucker 839.
Scholz, J. H., Chokolade 1066.
Schoop, Wärme 1278.
Schoth, G. H., Gas 1295.
Schott, E. A., Kalk 714.
— Zucker 781.
Schott, F., Cement 701.
Schrader, O., Gas 1300.
Schrodt, M., Milch 1050. 1053.
— Butter 1061.
Schröder, C. D. A., Nitroglycerin 371.
Schröder, E., Galvanoplastik 1321.
Schröder, G., Milch 1053.
Schröder, M., Schwefligsäure 234. 271.
— Kohlensäure 420.
Schrohe, A., Hefe 928.
Schubert, S., Stärke 742.
Schuchart, A., Eisen 134.
Schütz, E. v., Trocknen 1297.
Schuler, G., Ofen 650.
Schulhof, T., Schiessbaumwolle 377.
Schultz, G., Chinolin 511.
Schultz, H., Farbstoff 598.
Schulze, E., Zucker 784.
— Kesselstein 1082.

Schulze, E., Spiritus 1032.
— Pflanze 1224.
Schulze, G. A., Wärme 1277.
Schulze, K. E., Halogen 499.
— Theer 507.
Schulze, M., Walken 1103.
Schulze-Berge, H., Glas 625.
Schumacher, G., Gyps 720.
Schumacher, W., Thon 653. 663.
— Glasur 659.
Schumann, Cement 707.
Schumann, O., Licht 1274.
Schunck, E., Chlorophyll 515.
Schunke, Gummi 1204.
Schuster, A., Hopfen 975.
Schwarz, H., Extraction 438.
Schwarz, M., Gerste 960.
— Hefe 972.
— Bier 981. 982. 998. 999.
Schwarze, P. v., Eisenerze 4.
Schweissinger, O., Antipyrin 1226.
Scoffern, J., Kupfer 400.
Scurati-Manzoni, Färben 1116.
Sébert, H., Sprengstoffe 375.
Sebillot, G., Silber 180.
Sebold, G., Zündholz 1312.
Seger, H., Glasur 661. 663.
— Chinesischroth 682.
Seidel, C. Th., Brod 729.
Seidler, P., Gaswasser 309.
Seiler, L., Thon 657.
Selbach, H., Milch 1053.
Sellnik, H., Papier 1152.
Sellon, J. S., Elektricität 1331.
Selve, Nickel 152.
Sempotowski, A., Rüben 762.
Senderens, Wein 937.
Serbat, Kesselstein 1081.
Sevoz, D., Eisen 10.
Seyboth, J. L., Kupfer 167.
Seymour, F. J., Aluminium 160.
Shaw, Th., Legirung 246.
Shearer, A., Schwefligsäure 276.
Shepherd, E. S., Stein 723.
Short, F. W., Strychnin 483.
Sickel, Zucker 792.
Sidersky, D., Strontianit 391.
Sieben, E., Stärkezucker 751.
— Honig 1043.
Sieber, A., Kautschuk 1203.
Siegert, A., Zucker 797.
Siehmon, A., Ofen 650.
Siemens, F., Glas 617.
Siemens, W., Licht 1270.
Sierig, Ch., Rüben 772.
Siewert, M., Milch 1061.
— Futter 1070.
Sigismund, R., Aromata 1069.
Silber, P., Farbstoff 611.
Silber- und Bleibergwerk Friedrichssegen, Zink 219.
Simand, F., Gerbmittel 1209.
— Gerbstoff 1211.
Simon, E., Leder 1215.
Simonoff, L., Licht 1258.
Simons, P., Thon 634.
Sisum, W. H., Zündholz 1312.
Skoda, E., Zucker 774.
Skora, C., Gährung 930.
Smirnow, G., Schwefelwasserstoff 309.
Smith, W., Aurin 551.
— Koks 1251.
Smith Consolidation Co., Kohle 1131.
Snyder, F. H., Dynamit 373.
Société anonyme des produits chimiques de Sud Ouest, Soda 331. 333.
Société anonyme des matières colorantes, Farbstoff 543. 584.
Sötbeer, Münzen 239.
Sommer, Ad., Brom 353.
Southmayd, J. A., Bleichen 1106.
Soxhlet, Stärkezucker 745.
Spencer, G. L., Phosphat 370.
Spencer, J. W., Panzerplatten 133.
Spindler, P., Benzol 504.
Springer, O., Eisen 108.
Squibb, Alkohol 449.
Squire, W. S., Spiritus 1030.
Staats, Oel 485.
Stade, G., Zucker 797.
Stahlschmidt, H., Eisenerze 118.
Stammer, K., Zucker 855. 878.
Starck, L., Weinstock 932.
— Leder 1214.
Staub, A., Aurin 551.
Staute, H., Pinnoit 421.
Stebbins, J. H., Farbstoff 601.
Stein, Siegfr., Roheisen 55.
Steiner, E., Metalle 252.
— Patina 244.
Steinecker, A., Hopfen 975.
Steinmann, F., Kalk 716.
Steimmig, Zucker 780.
Stelzner, J. A., Spiritus 1029.
Stenglein, M., Spiritus 1018. 1019.
Stetefeld, C. A., Silber 180. 181.
Stewart, A., Eisen 95.
Stifel, F., Bier 996.
Stillmann, O. B., Zucker 803.
Stillmann, Th. B., Phosphate 366.
Stillwell, Essig 453.
Stockbridge, H. E., Zucker 848.
Stöckmann, C., Eisen 119.
— Mangan 149.
Stolba, Zink 235.
Stollwerck, Cacao 1064.
— Kesselstein 1082.
Stone, G. C., Eisen 41.

Strassburger, E., Soda 331.
Streicher, M., Zucker 775.
Strohmer, F., Paprika 1066.
— Fett 1191.
— Glycerin 1192.
Struve, H., Kefyr 1059.
Stuckenberg, K., Zucker 822.
Stürcke, H., Malz 963.
— Wachs 1279.
Stumpf, G., Glas 618. 622.
Stutzer, A., Phosphorsäure 368.
Stutzer, R., Zucker 816.
Suckow, P., Zucker 843.
Suida, W., Anilin 545.
— Eisenbeize 1114.
— Türkischroth 1122.
Sullivan, C. O., Stärke 744.
Sutherland, W. S., Eisen 118.
Swan, A., Glas 629.
Syllwasschy, O., Fisch 1064.
Sylvester, G., Bleiweiss 402.
Szechenyi, E., Zucker 883.

Tacke, B., Sauerstoff 414.
Takamatsa, F., Campher 487.
Tamm, A., Eisen 13.
— Zink 234.
Tansley, H. T., Färben 1117.
Taylor, T., Oel 1189.
Teltscher, W., Bier 1000.
Terreil, Th., Schwefligsäure 27 .
Tervet, R., Ammoniak 309.
Tescher, L., Stein 723.
Tetmajer, C., Eisen 10.
Tetmajer, L., Eisen 134.
— Thon 632. 689.
— Cement 693. 701. 711.
Tewer, B., Oel 1195.
Thausing, Bier 996.
Thieben, E., Stein 722.
Thieme, L., Brenner 1286.
Thörner, W., Koks 1254.
Thomas, W. S. G., Eisen 48.
— Kobalt 152.
Thomkinson, W., Eisen 48.
Thompson, J. B., Bleichen 1103.
Thonard, Schwefel 265.
Thümmel, Arsen 412.
Tiberg, E., Eisenerze 6.
Tichborne, C., Mineralwasser 1085.
Tichenor, A. C., Butter 1061.
Tieghem, van, Weinstock 933.
Tingry, Guano 364.
Tissandier, Wasserstoff 415.
Töllner, C., Wismuth 413.
— Knochen 1166.
Tolke, O., Trocknen 1299.
Tollens, B., Dextrose 750.
— Zucker 859.
Tolpygin, Zucker 916.
Trägner, F., Kohle 1234.
Trannin, H., Zucker 858.
Transer, E., Aseptol 1224.
Trappen, A., Eisen 118.
Trasenter, P., Statistik 263.
Traub, C., Chinolin 511.
— Resorcin 556.
Traube, M., Wasserstoff 416. 418.
Trautmann, H., Glas 625.
Tremeschini, Wärme 1276.
Tremsal, E., Wolle 1088.
Treumann, J., Oel 1194.
Tribe, A., Alkohol 451.
Trivier, T., Filter 787.
Trobach, K., Zucker 777.
Troilius, M., Eisen 18. 141.
Troost, L., Wärme 1279.
Tschirch, A., Chlorophyll 515.
— Stärke 1066.
Tucker, A. E., Eisen 129.
Türke, Zucker 788.
Tuma, E., Glas 628.
Tunner, P. v., Eisen 116.
Turner, Th., Eisen 13.
Turpin, E., Panclastite 380.
Twynam, Th., Eisen 48.
Tyler, H., Mineralwasser 1085.

Uhland, W. H., Stärke 734.
Ulfers, F. W., Papier 1155.
Ulrich, F., Rübe 772.
Ulrich, J., Malz 970.
Unger, E., Knochen 1167.
Urquhart, D., Cölestin 386.
— Schwefelwasserstoff 307.

Valenta, E., Oel 1179.
— Bassia 1188.
— Seife 1198.
— Mineralöl 1282.
Vandermersch, J., Nickel 155.
Vaughn, J. W., Leder 1214.
Vernauchet, L., Kesselstein 1082.
Vibrans, G., Rübe 771.
— Filter 783.
Vieth, P., Milch 1054. 1058.
Vigne, G. de, Ferrocyan 473.
Vignon, L., Farbstoff 601.
Villejean, Methylalkohol 449.
Villeroy, E., Thon 635.
Vincent, C., Schwefel 265.
Violle, Licht 1272.
Vitali, Amylalkohol 451.
Vizer, R., Sprengstoffe 380.
Voelcker, A., Schwefelsäure 277.
Vogel, A., Essig 455.
Vogel, H., Bier 997. 998.
Vogel, H. W., Photographie 1159.

Vogeler, A. G., Kumis 1059.
Vollmer, J., Essig 452.
Volter, A., Zucker 780.
Vonhof, P., Filter 787.
Vorster, Kainit 327.
Vry, J. E. de, Chinin 476.
Vulpius, Karbol 494.

Wachhausen, Löthen 249.
Wackenroder, B., Strontian 386.
Wackernie, L., Kalk 716.
Waffen, Joh., Lederit 380.
Wagener, G., Galvanoplastik 1320.
Wagener, W., Spiritus 1030.
Wagner, A., Galvanoplastik 1320.
Wagner, F., Mosaikgold 241.
Wagner, P., Phosphat 365.
— Rübe, 768.
Waite, C. N., Färben 1113.
Wakefield u. Comp., W. H., Sprengstoffe 375.
Walker, Kupfer 167.
Walker, B. P., Gas 1288.
Walker, J., Blei 173.
— Amalgamator 209.
Walker, Gebr., Schlagmühle 171.
Walker, Th. Röstofen 268.
Walker, W., Stein 721.
Wallach, O., Oel 487.
Waller, G., Gas 1295.
Wallern, E. M., Anstrich 1201.
Wallner, F. W., Rübe 771.
Walrand, Eisen 10.
Walsh, W. A., Schwefelsäure 299.
Waltefangle, Kesselstein 1081.
Walter, J., Magnesium 160.
— Kühler 435.
Walter, R., Feuer 1310.
Waltsgott, E., Essig 451.
Warburg, E., Glas 628.
Waring, W. G., Silber 180.
Warner, B. C., Gewebe 1140.
Wasem, J., Abfall 1222.
Wasum, A., Thon 684.
Waterhouse, J. C., Stein 723.
Watt, A., Seife 1198.
Weber, C. O., Essig 454.
Weber, H. F., Elektricität 1312.
Weber, L., Licht 1274.
Weber, M., Eisen 27.
— Zinn 238.
Weber, R., Glas 628.
— Cement 710.
Websky, M., Idunium 238.
Webster, J., Aluminiumbronze 157.
Wecker, A., Essig 452.
Wedding, H., Eisen 113.
— Phosphor 365.
Wedell, Wasser 1076.
Wegelin, Filter 785.
Weickert, E., Zucker 862.
Weigandt, Gummi 1202.
Weigert, L., Destillation 434.
— Weinstein 456.
Weil, F., Letternmetall 236.
Weil, Th., Casein 1063.
Weiller, L., Silicium 241.
— Elektricität 1313.
Weingärtner, Gährung 928.
Weissflog, Jod 354.
Weisskopf u. Comp., Glas 623.
Weitz, M., Erdöl 1282.
Weldon, W., Aluminium 157.
— Ammoniaksoda 333.
— Chlor 348.
— Sodarückstand 1218. 1221.
Wells, G. J., Silber 180.
Wellstein, H., Ammoniak 313.
Wernecke, Paraffin 1280.
Wery, Ch., Kühler 1026.
West, Th., Eisenerze 6.
Wetter, E., Eisen 95.
Weyland, G., Eisenerze 2.
Whilley, J., Flusseisenbleche 133.
Whiting, J., Bronze 241.
Whitwell, W., Roheisen 51.
Wiebe, H. F., Wärme 1278.
Wiedemann, M., Brasilin 521.
Wigner, G. W., Thee 1064.
Wikart, A., Brod 729.
Wild, H., Licht 1260.
Wildt, E., Salpetersäure 359.
— Lupinen 1071.
Wilfarth, H., Salpeter 360.
Willcox, J. F., Zucker 781.
Willermoz, Kesselstein 1081.
Williams, C. P., Gold 213.
Williams, E., Hochofen 59.
Williams, G., Benzol 489.
— Gas 1294.
Williams, J., Oele 485.
Willm, E., Cyanide 473.
Wilson, J. D., Gerbstoff 1213.
Wiltner, F., Seife 1198.
Windhausen, F., Eis 1085.
Winkelmann, J., Feuer 1309.
Winkler, Cl., Koks 1248.
— Gas 1307.
Winssinger, C., Destillation 433.
Winter, Malz 970.
Wislicenus, J., Phtalsäure 508.
Witt, O. N., Indulin 585.
Wittelshöfer, P., Kühler 1027.
Wittmack, L., Mehl 728.
Wörnle, Ch., Essig 452.
Wösler, J., Spiritus 1016.
Wojaczek, J., Anstrich 1201.
Wolf, F. A., Maikäfer 1223.



Wolf, J., Zucker 916.
Wolf, Wolle 1089.
Wolfbauer, J. F., Fett 1186.
Wolff, C. H., Indigo 568.
Wolff, E., Dünger 1224.
Wolff, W. F., Schiessbaumwolle 377.
Wolffhügel, Fleisch 1063.
Wollny, Stärke 733.
Wood, N. B., Eisen 11.
Wright, J., Eisen 42.
Wroblewski, S. v., Gase 415. 418.
Wulff, L., Spiritus 1029.
Wurm, E., Gährung 930.

Yoshida, Lack 1198.
Young, J., Ammoniak 312. 317.
Young, S., Ammoniak 323.
Young, W. C., Ingwer 1068.
Zabudsky, G., Eisen 12.
Zahony, H. v., Papier 1149.
Zeisel, S., Colchicin 478.
Zernikow, Stein 723.
Zetsche, P., Eisen 102.
Zetterlund, C. G., Bier 1007.
Zillessen, E., Walken 1103.
Zimmer, C., Bier 988.
— Spiritus 1026.
Zimmermann, H., Ferrocyan 470.
Ziomczynski, R., Strontian 387.
Zische, G., Feile 722.
Zobel, H., Wasser 1076.
Zschokke, B., Farbstoff 606.
Zuber, R., Stein 723.
Zulkowsky, K., Malz 439.
— Farbstoff 551.
Zwillinger, A., Knochen 1166.
Zyromski, Eisen 129.

Sach-Register.

Abdampfen 425. 446.
Abfall 1222.
Absorption 446.
Abwasser 311. 409. 606. 736. 1224.
Acetamidobenzaldehydgrün 536.
Acetanhydrid 544.
Acetophenon 499.
Acetyldiamidoazobenzol 585.
Acetylhämatoxilin 521.
Achatknöpfe 636.
Acridin 542.
Aethenyldiphenylamidin 576.
Aether 449. 450.
Aetherische Oele 484.
Aethylalkohol 449. 451.
Aethylviolett 525. 534.
Aetznatron 345.
Aldehyde 497.
Alkaloide 474.
Alkohol 449. 451. 1069.
Alkoholbreipolarisation 855.
Alizarinblau 611.
Alizarindruck 1136.
Aluminium 155. 158. 159. 1319.
Aluminiumbronze 157.
Aluminiumsulfat 394.
Amalgam 203. 207. 209.
Amidoacetanilid 584.
Amidoacetophenon 570.
Amidoazobenzol 585.
Amidoazoparatoluol 586.
Amidobenzoldimethylanilin 601.
Amidodiazobenzoesäure 592.
Amidogene 373.
Amidonaphtalindisulfosäure 597.
Amine 501. 503.
Ammoniak 59. 309. 313. 334. 446. 1234.
Ammoniakbestimmung 324.
Ammoniaksoda 331. 341.
Amylacetat 1269.
Amylalkohol 451.
Anamirtin 481.
Anglesit 173.
Anilin 501. 503. 583.
Anilinschwarz 545. 1134.
Anisaldehyd 498.
Anstrich 1201.
Anthemen 485.
Anthracenfarbstoffe 607.

Anthrachinolin 607.
Anthrachinoncarbonsäure 609.
Anthrachinonchinolin 607.
Anthrachinonsulfosäure 608.
Anthragallol 611.
Antibacterid 1068.
Antimon 235. 255.
Antimonbestimmung 100.
Antipyrin 579.
Antitartre 1081.
Appretur 1112.
Arsen 306. 348. 409. 413.
Arsenbestimmung 20. 100.
Arsensäure 413.
Arsenwasserstoff 419.
Asaron 474.
Aseptol 1226.
Atropin 474.
Auramin 531.
Auraminfärberei 1038.
Aurin 550. 551.
Ausscheidung 803. 905.
Avalit 394.
Azobenzol 513.
Azofarbstoffe 583.
Azoresorcin 592.
Azoresorufin 554. 592.
Azoverbindungen 500.
Azulin 534.

Backofen 728.
Backstein 630. 688.
Bakterien 240.
Baryt 386.
Barytglasur 678.
Baumwolle 1098. 1105.
Baumwollfarbstoff 613.
Baumwollkuchen 1070.
Baumwollöl 1189.
Begasse 887.
Beleuchtung 1262. 1275. 1276. 1286.
Belladonin 475.
Benzidin 501. 512. 588.
Benzochinon 612.
Benzoësäure 459.
Benzoësäureanhydrid 508.
Benzoësäurefarbstoff 553.
Benzol 433. 488. 503. 1294.
Benzolfarbstoffe 522.
Benzophenon 499. 522.
Benzoyldiphenylamin 542.
Benzylanilin 530.
Benzylchlorid 499.
Benzylidenaceton 499.
Berlinerblau 252.
Bessemerprocess 36. 106.
Bier 958.
Bieruntersuchung 1000.
Binitroacridin 542.
Birkenrinde 1206.
Bittermandelöl 498.
Bittermandelölgrün 534.
Bixin 522.
Blech 25. 133. 250.
Blei 168. 180. 182. 222. 247. 256. 261.
Bleibestimmung 22.
Bleichen 1103.
Bleikammer 282. 291. 298.
Bleischlacke 170.
Bleisuperoxyd 401.
Bleiweiss 402. 407.
Blende 219. 280.
Boracit 254. 421.
Borsäure 422.
Brasilin 521.
Brasinol 521.
Brauerei 922.
Braunkohlen 60. 254. 256. 259. 781. 1229.
Brechweinstein 459.
Brennofen 639. 684.
Brennstoffe 1229.
Brenzweinsäure 550.
Brillantgrün 527.
Brod 731.
Brodgährung 728.
Brom 353.
Bromindigo 571.
Bromwasserstoff 353.
Bronzen 241.
Brucin 483.
Buchweizen 728.
Bürette 443.
Butter 1061.
Butterbohne 1186.
Butterprüfung 1062.
Buttersäureanhydrid 544.

Cacao 1064.
Cadmium 229.
Calciumacetat 453.
Calciumphosphat 367.
Calciumtartrat 456.
Caliche 354.
Campher 487.
Carbosteryl 572.
Carnallit 327.
Carnaubawachs 1279.
Carvol 485.
Caseïn 1113.
Cassiaöl 483.
Celluloid 1201. 1204.
Cement 691. 695. 718.
Cementfälschung 705.
Cementkupfer 162.
Cementofen 691.
Cementprüfung 698. 704.
Centrifugen 797.

Cerealien 726. 1036.
Chelidonin 475.
Chinagras 1095. 1098.
Chinaldin 511. 575. 579.
Chinin 475.
Chinolin 501. 511.
Chinolinfarbstoffe 571. 577.
Chinolingrün 527.
Chinophtalon 573.
Chinovin 475.
Chlor 348. 419. 1221. 1314.
Chloracetyl 576.
Chloral 451.
Chloraluminium 156.
Chlorat 352.
Chlorindigo 569.
Chlorkalium 256. 325. 327. 423.
Chlorkalk 344. 351.
Chlorkohlenoxyd 528.
Chlormethyl 534.
Chlornatrium 325.
Chloroform 449. 1329.
Chlorophyll 515.
Chokolade 1064.
Cholera 1071.
Cholin 477.
Chrom 394.
Chromfarbe 1116.
Chrysanilin 502. 540. 536. 538.
Chrysophenol 539.
Cinchonidin 476.
Cirolin 1140.
Citronensäure 458.
Cocculin 481.
Cölestin 386.
Coffeïn 477.
Colchicin 478.
Condensationsmittel 502.
Coniferin 484.
Coniin 478.
Conyrin 478.
Copal 1198.
Corallin 553.
Cremometer 1053.
Crocetin 518.
Cuminol 498.
Cumochinaldin 579.
Cumol 492.
Cuprammonium 400.
Curcumin 521.
Cyanide 472.

Desincrustant 1081.
Desinfektion 553. 1226.
Destilliren 427. 433. 1028.
Dextrose 750. 758.
Diäthylanilin 527. 528.
Diäthylcyanin 583.
Diäthylketon 527.
Diamidobenzhydrol 528.
Diamidobenzoesäure 592.
Diamidobenzophenon 531.
Diastase 439.
Diazobenzol 583. 589.
Diazobenzolchlorid 504.
Diazobenzolsulfosäure 601.
Diazonaphtalinsulfosäure 601.
Diazoparanitrobenzol 601.
Diazoverbindungen 583.
Dibenzylanilin 531.
Dibromnaphtol 587. 605.
Dichinizinblau 580.
Dichinolin 512.
Dichlorbenzaldehyd 569.
Diffusion 773. 904. 915.
Digallussäure 463.
Dimethylanilin 524. 528. 530. 535. 564. 601.
Dimethylchinolin 511.
Dimethylnaphtylamin 526. 531.
Dimethylorthoanisidin 526.
Dinitrodiphenylaminsulfoxyd 563.
Dinitronaphtol 507.
Dioxydihydrochinolin 571.
Dioxytoluol 509.
Diphenylamin 525.
Diresorcin 509.
Dolomitzucker 815.
Drachenblut 487.
Druckgefäss 445.
Dünger 1222.
Düngversuche 768.
Dynamit 373. 375.

Ebenholz 522.
Echtgelb 586.
Echurin 557.
Eichengerbstoff 461. 467.
Eichenrinde 1205. 1210.
Eis 1085.
Eisen 1. 94. 247. 252. 256.
Eisenanalysen 7. 25. 32. 66. 92. 95. 98. 114. 120. 124.
Eisenerz 1. 17.
Eisengase 122. 129.
Eisengiesserei 94. 98.
Eisensäure 28.
Eisensalze 396.
Eisenstatistik 254.
Elektricität 1312.
Elektrisches Licht 1262. 1275.
Elektrolyse 158. 167. 181. 210. 284. 503. 613. 624. 628. 1128. 1320.
Elementaranalyse 440.
Ellagsäure 464.
Elution 905.
Email 624. 671.
Emeraldin 547.

Entphosphorung 118.
Erbsen 1066.
Erdöl 254. 1282.
Erdwachs 1280.
Erlen 1209.
Essig 451.
Essigprüfung 455.
Essigsäure 452. 455.
Essigsäureanhydrid 553.
Eulachonöl 1191.
Extractionsapparat 438. 849. 1212.

Fäcalien 1222.
Fällungsverfahren 816.
Färben 1106.
Farbentheorie 1141.
Farbholzextract 522.
Farbstoffe 492. 515. 522.
Faserstoffe 1088.
Feldspath 630.
Ferrocyan 470.
Ferromangan 19. 149.
Ferronickel 246.
Fett 1161. 1167. 1181.
Fettsäure 1182. 1185.
Feuerlöschen 1309.
Feuerung 684.
Fichtenrinde 1208.
Filter 1077.
Filterpresse 784.
Firniss 1198. 1330.
Fisch 1064.
Flachs 1095.
Flaschenglas 616. 626.
Flavanilin 1139.
Fleisch 1063.
Flugstaub 172. 188. 193. 223. 224.
Fluoresceïn 502. 508. 549.
Fluorsilicate 724.
Flussverunreinigung 1224.
Frischprocess 35.
Fuchsin 1139.
Furfurol 498. 566.
Fuselöl 1032.
Futter 1069.

Gährfaser 929.
Gährung 918. 925. 933.
Galazyme 1058.
Gallen 1205.
Gallisin 760.
Gallussäure 463.
Galvanometer 1312.
Galvanoplastik 1320.
Gasbrenner 425. 1296. 1319.
Gasfeuerung 106. 108. 171. 391. 617. 619. 642. 645. 1287.
Gasreinigungsmasse 470.
Gaswasser 309.
Gay-Lussit 339.
Gelatine 1215.
Gelbholz 519.
Gerberei 1213.
Gerbextracte 1209.
Gerbmittel 1205.
Gerbstoff 460. 465.
Gerste 727. 744. 958. 1036.
Gichtgase 29. 53. 56. 70. 86. 313.
Gichtstaub 7. 172. 224.
Giftfarben 1156.
Glas 614.
Glasätzen 625.
Glasblasen 620.
Glasur 652. 655. 657. 661. 663. 683.
Glaswolle 626.
Glaubersalz 385.
Gloverthurm 299.
Glutaminsäure 866.
Glycerin 937. 1184. 1191.
Glyoxal 499.
Gold 169. 176. 182. 205. 209. 241. 256. 1327.
Guano 364.
Gummi 1201.
Guttapercha 1202.
Gyps 718.

Hämatoxylin 521.
Hafer 727. 1036.
Hanf 1095. 1097.
Harzöl 485.
Hausschwamm 1228.
Heber 440.
Hefe 918. 925.
Hefeprüfung 931.
Heizung 1303. 1332.
Hektograph 1160.
Helichrysin 519.
Hemlockrinde 460.
Hexamethylparaleukanilin 538.
Hirse 1066.
Hochofen 28. 41. 48. 66. 225. 313.
Hochofengase 29. 53. 56. 59. 70. 86. 313. 1300.
Holzconservirung 1227.
Holzdestillation 453.
Holzessig 452.
Holzzellstoff 1142.
Homochinin 476.
Honig 1042.
Hopfen 929. 975.
Hüttenrauch 225. 234. 271. 302.
Hydroxylamin 1159.
Hygrometer 1308.
Hymenodictyonin 479.
Hyoscin 479.

Ichthyol 511.
Idunium 238.

Illipeöl 1187.
Indigo 566.
Indigodruck 1127.
Indigoküpe 1128.
Indophenole 586.
Induline 585.
Ingwer 1068.
Invertzucker 866. 869. 872. 937.
Iridium 238.
Isatin 499. 566.
Isobutylamidotoluol 497.
Isonitril 1294.

Jaspis 623.
Jod 354.
Jodäthyl 450.
Jodoform 450. 1329.
Johannisbrod 1013.
Juglon 479.

Käse 1063.
Kaffee 1064.
Kainit 254. 256. 326.
Kairin 581.
Kali 254. 325. 346.
Kaliumcarbonat 328.
Kaliumchlorat 352.
Kaliumnitrat 424.
Kaliumpermanganat 397.
Kaliumsulfat 423.
Kalkmörtel 716.
Kalkofen 715.
Kalkosmose 838.
Kalkstein 723.
Kalkwasser 385.
Kanalwasser 311.
Kanarin 612. 1130.
Karbolsäure 493.
Kartoffel 733. 1013. 1036. 1069.
Kautschuk 1201.
Kefyr 1059.
Keimapparat 762.
Kerzen 1281.
Kesselstein 1081.
Ketone 497.
Kiesabbrände 162. 173. 270. 284.
Kino 487.
Kiserit 254. 326.
Kleber 726. 738.
Kleidung 1141.
Klinker 690.
Knallquecksilber 377.
Knochen 1142. 1161.
Knochenkohle 1166.
Knochenkohlefilter 788. 792.
Knochenmehl 1164.
Knochenöl 1176.
Knoppern 1207.
Kobalt 150. 246.
Kobaltoxyd 396.
Kochsalz 256. 325. 423.
Kohlen 254. 256. 259. 1229.
Kohlenoxyd 419. 421.
Kohlensäure 420. 438. 996. 1083.
Kohlensäurebestimmung 1305.
Kohlenstoffbestimmung 12.
Kohlenziegel 1232.
Koks 55. 62. 92. 1234. 1249.
Koksofen 316. 1234.
Kreosot 493. 507.
Kresol 503. 505.
Kressol 593.
Kühler 435.
Kümmelöl 485.
Kumis 1058.
Kunststeine 722.
Kupfer 133. 161. 181. 255.
Kupferbestimmung 133. 163. 401.
Kupferraffinerie 1321.
Kupferrohstein 213.
Kupferroth 683.
Kupferverbindungen 399.
Kupolofen 94.

Lack 1198.
Lävulose 872. 876.
Lagermetall 254.
Lakmoid 556.
Laktometer 1053.
Lakton 452.
Lampen 1286.
Lauth'sche Reaction 559.
Leberthran 1190.
Leder 1213.
Lederit 380.
Legirung 242.
Leim 1163. 1215.
Leimprüfung 1216.
Leinen 1095. 1105.
Lepidin 582.
Letternmetall 236.
Leuchtgas 488. 1287.
Leucin 866.
Leukomalachitgrün 502.
Lichtmessung 1258. 1269.
Lignit 61.
Ligroin 1286.
Lösen 327. 423.
Löschpapier 1155.
Lithiumcarbonat 423.
Lithoreactif 1081.
Liqueurfarben 516.
Löthen 249.
Loganin 483.
Lüftung 1303. 1307.
Luftuntersuchung 1305.
Lupinen 1071.
Lupinin 480.

Macleyin 480.
Maclurin 519.
Magnesia 782.
Magnesiacement 712.
Magnesiatiegel 120.
Magnesium 154. 157. 160. 1159. 1317.
Maikäfer 1222.
Mais 728. 1020. 1036. 1066.
Maischen 980. 1015.
Malabartalg 1186.
Malachitgrün 527. 536.
Maleinsäure 549.
Maltose 758.
Malz 960. 985.
Malzdarren 970.
Malzkeime 929. 972.
Mandelöl 1174.
Mangan 141.
Manganbestimmung 18. 23. 141. 397.
Manganbronze 149.
Manganfarbe 1116.
Manganoxyd 396.
Manganstahl 139. 148.
Mango 613.
Marmor 724.
Martinstahl 36. 102. 103.
Mehl 726.
Melasse 379. 866. 899.
Melassebrennerei 970.
Melasseentzuckerung 781. 803. 838. 904. 917.
Messgefäss 878.
Messing 249.
Metallfärbung 252.
Metatoluidin 582.
Metaxylol 593.
Metaxylylauramin 533.
Methylanilin 530.
Methylalkohol 449.
Methyldiphenylamin 531.
Methylenblau 562.
Methylenweiss 565.
Methylnaphtalin 507.
Methyloxychinizin 579.
Methylviolett 524. 528. 530. 543.
Milch 1050.
Milchglas 615.
Milchsäure 1050.
Milchzucker 1060.
Mimose 1205.
Mineralöl 1282.
Mineralwasser 1083.
Mononitrosoorcin 555.
Mörtel 695. 716. 723.
Moniliahefe 919.
Morin 519.
Morphium 480.
Mosaikgold 241.
Most 934.
Münzen 238. 240. 1327.
Muscarin 480.
Myrobalanen 470. 1213.

Naphtalin 489. 507.
Naphtalinfarbstoffe 526. 587. 597. 602.
Naphtol 507. 508. 587. 589. 594. 601.
Naphtolazobenzol 606.
Naphtolsulfosäuren 594. 603. 604. 605.
Naphtylamin 530. 578. 599.
Naphtylaminsulfosäure 595. 1137.
Naphtylauramine 533.
Naphtylchlorid 499.
Narkotin 480.
Natrium 238. 1314.
Natriumbicarbonat 331.
Natriumchlorat 352.
Natriumhydrat 345.
Natriumhyposulfit 176. 181.
Natriumjodat 355.
Natriumnitrat 357. 363.
Natriumsulfid 346.
Natriumsulfit 347.
Natron 345.
Nematoden 771.
Nessel 1097.
Neutralfarben 587.
Nickel 150. 246.
Nickelstein 150.
Nickeltiegel 153.
Nitroanthrachinon 609. 610.
Nitroantipyrin 580.
Nitrobenzol 500. 511. 572.
Nitroglycerin 371. 381.
Nitroorthotoluidin 586.
Nitrophenylbrommilchsäure 569.
Nitrosodiäthylanilin 560.
Nitrosodimethylanilin 560. 564. 587.
Nitrosonaphtolsulfosäure 605.

Ockerfarben 402.
Oele 484. 1170. 1180.
Oelgas 1291.
Oelkuchen 1071.
Oenanthol 498.
Ofen 684. 721. 1296. 1319.
Olivenöl 1172. 1179. 1189.
Opium 480.
Orcin 509. 554.
Orthoamidomalachitgrün 536.
Orthoamidotetraäthyldiamidotriphenylmethan 537.
Orthonitrobenzaldehyd 506. 535. 569.
Orthonitrobenzoyldiphenylamin 541.
Orthonitrophenylalanin 571.
Orthonitrophenylmilchsäure 571.
Orthonitrozimmtsäure 569.
Orthooxychinolin 581.
Orthooxyhydroäthylchinolin 581.

Orthotoluidin 501. 530.
Orthoxylol 508.
Osmose 838. 904.
Oxalsäure 502.
Oxyanthrachinon 611.
Oxycellulose 1112. 1132.
Oxychinaldin 578.
Oxychinolin 573.
Oxyhydromethylparatoluchinolin 575.
Oxymethylchinolin 574.
Ozokerit 1280.

Palmitinsäure 1185.
Panclastite 380.
Papier 1141.
Pappe 1153.
Paprika 1066.
Paraamidoanisol 572.
Parachinanisol 572.
Paradiamidophenolsulfonsäure 554.
Paraffin 1280.
Paranitranilin 558.
Paraoxychinolin 581.
Paratoluidin 501.
Paratolylauramin 533.
Patina 242. 245.
Patioprocess 202.
Patronen 375.
Pech 1201.
Pelze 1091.
Pentabromnaphtol 602.
Pentamethyldiamidothiodiphenylamindijodmethylat 563.
Permanganat 397.
Persulfocyan 612. 1130.
Pezigin 519.
Pfeffer 1067.
Pfefferminzöl 486.
Pflanzenfaser 1091.
Pflanzengift 409.
Phenanthren 507.
Phenanthrenchinon 566.
Phenol 493. 494. 503.
Phenolfarbstoffe 554.
Phenolparasulfosäure 556.
Phenylacridin 540. 543.
Phenylazokressol 593.
Phenylhydrazin 497. 504. 758. 1112.
Phenylparadiamin 559.
Phloroglucin 509.
Phosgen 528.
Phosphor 363.
Phosphorbestimmung 13.
Phosphorbronze 241.
Phosphorit 364.
Phosphorsäure 364.
Phosphorsäurebestimmung 366.
Phosphorschlacke 29. 40. 119.
Photographie 1159.
Photometrie 1259.
Phtalsäure 508. 509. 579. 602.
Phylloxera 42.
Picolin 515.
Picrocrocin 519.
Pikrinsäure 557.
Pikrotoxin 481.
Pineytalg 1186.
Pinnoit 421.
Piperin 481.
Piperonal 482.
Pipette 443.
Piuri 613.
Platinfeuerzeug 1310.
Platinlicht 1270.
Polarisationsapparat 445. 856. 859. 952.
Portlandcement 691.
Porzellan 630. 635. 653. 721.
Potasche 328.
Pourridie 933.
Presshefe 927. 928. 930.
Presskohle 1232.
Probestecher 424.
Puddelprocess 35. 106.
Pülpe 737.
Purpurin 611.
Puzzolancement 717.
Pyridinbasen 514.
Pyridinfarbstoffe 578. 582.
Pyridinsulfosäure 514.
Pyrometer 1276.
Pyrotartryleosin 550.
Pyrrol 611.

Quassiin 482.
Quebracho 461. 1207.
Quecksilber 204. 207. 213. 217.
Quercetin 483.
Quercitrin 470.

Rackarok 382.
Raffinadkupfer 167.
Rebe 932.
Regulator 425. 427.
Reis 728. 1020. 1036. 1066.
Resorcin 520. 549. 553. 554. 556. 592. 593.
Resorcinbenzeïn 553.
Rhodan 324. 471.
Ringofen 646.
Rinnenfilter 785.
Roccellin 1137.
Röstofen 188. 220. 268. 280.
Roggen 727. 1019. 1036.
Rohrzucker 883.
Rosanilin 502.
Rosanilinfarbstoffe 522.
Rosenöl 487.

Rosolsäure 550.
Rost 252.
Rubifuscin 564.
Rübenbau 767.
Rübenblätter 1069.
Rübenernte 903.
Rübenmühle 843.
Rübensaft 773.
Rübensamen 762.
Rübenschnitzel 775. 1297.
Rübenuntersuchung 843.
Rübenwäsche 771.
Rübenzucker 762.
Rüböl 1174.
Russ 1156.

Saccharimeter 856. 858.
Saccharose 770.
Sägespäne 1152.
Safran 518.
Saftfilter 783. 785.
Saftreinigung 777.
Salicylaldehyd 498. 551.
Salicylsäure 504. 998. 1007.
Salinen 325.
Salpeter 327. 357. 360. 363.
Salpetersäure 357. 1074.
Salpetersäurebestimmung 359.
Salpetrigsäure 358. 362. 601.
Salzsäure 341. 347.
Sammt 1140.
Sandstein 725.
Santonin 483.
Saponin 483.
Sassafrasöl 487.
Saturation 779.
Sauerstoff 414. 418.
Schaumgährung 930.
Schaumwein 935.
Scheidetrichter 424.
Schiefer 725.
Schieferbitumen 322.
Schiessbaumwolle 377. 381.
Schiesspulver 375.
Schlacke 23. 26. 27. 42. 67. 92. 105. 170.
Schlempe 930. 1032.
Schlempetrocknen 1297.
Schleudern 797.
Schmalz 1191.
Schmelztiegel 634. 723.
Schmiermittel 1194.
Schnitzel 775. 1050. 1297.
Schnitzelmaschine 772.
Schwammfilter 787.
Schwefel 265. 1218.
Schwefelkies 255. 268. 277.
Schwefelkohlenstoff 305. 489.
Schwefelnatrium 346. 1151.
Schwefelsäure 256. 277. 284. 298.
Schwefelsäureanhydrid 300.
Schwefelwasserstoff 267. 306. 1218.
Schwefelzink 389. 408.
Schwefligsäure 220. 234. 268. 302. 1141.
Schwefligsäurezucker 788. 791.
Schweissofen 106.
Scopoleïn 483.
Seide 1088. 1091. 1114.
Seife 1178. 1182. 1196.
Selen 348.
Sesamöl 1181.
Sheabutter 1187.
Siedepunkt 429.
Siegburgit 1230.
Silber 174. 181. 210. 256. 261.
Silberamalgam 207.
Silbererze 176.
Silicat 631.
Siliciumbestimmung 12. 24. 137.
Siliciumbronze 241. 1313.
Soda 282. 331. 336. 342. 1218.
Sodaofen 336.
Sodarückstände 266. 307. 1218. 1221.
Sonnenstrahlen 172.
Sorghum 883.
Spargel 1068.
Speckstein 725.
Spiegeleisen 19. 123.
Spiritus 1012.
Sprenggelatine 372. 385.
Sprengstoff 371.
Stärke 733.
Stärkeprüfung 736. 739. 743. 960.
Stärkezucker 745. 759.
Stahl 10. 116. 120. 131. 134.
Stahlschienen 135. 140.
Statistik 215. 217. 254. 356. 363. 724. 887. 912. 1009. 1036. 1063. 1156.
Steine 684. 722.
Steingutglasur 668. 678. 683.
Steinkohlen 254. 256. 259. 1232.
Steinsalz 254. 325.
Steinzeug 657. 659. 663.
Stickstoffbestimmung 361. 601.
Strontian 386.
Strontianit 119. 391.
Strontianverfahren 389. 821. 905.
Strontiumcarbonat 386.
Stutenmilch 1058.
Substitution 905.
Süssholz 998.
Sulfanilsäure 574.
Sulfat 335. 340.
Sulfitstoff 1141.
Superphosphat 43. 365. 369.

Talg 1180. 1195.
Tannin 463. 465. 469.



Tantalit 237.
Tapeten 1155.
Terracotten 643. 686. 688. 720.
Terrajaponica 462.
Tetraäthyldiamidobenzhydrol 529.
Tetraäthyldiamidobenzophenon 529.
Tetraazobenzolamidoazonaphtalinmonosulfosäure 591.
Tetramethylchrysanilin 541.
Tetramethyldiamidobenzophenon 525. 531.
Tetramethyldiamidodiphenylamin 565.
Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol 534.
Tetranitroaurin 550.
Tetrazodiphenyl 599.
Thebaïn 480.
Thee 1064.
Theer 59. 316. 488. 506. 514. 1234. 1251. 1292.
Theeranstrich 253.
Theobromin 477.
Thermometer 1276.
Thiodiphenylamin 561. 562.
Thiofarbstoffe 558.
Thiophen 491. 566.
Thiophtalsäure 606.
Thiotolen 566.
Thon 631. 720.
Thonerde 394.
Tinas 203.
Tinte 1156.
Titansäure 638.
Titansand 5. 238.
Titrirapparat 441.
Töpferofen 639.
Toluchinaldin 573.
Toluchinolin 513.
Toluidin 497. 501.
Toluol 497.
Tonite 381.
Torf 776. 781. 1229.
Trass 704.
Traubenzucker 749.
Triamidotriphenylmethan 541.
Trichlorbenzaldehyd 537.
Trichter 440.
Trimethylamin 473.
Trioxyanthrachinon 611.
Tripolith 718.
Trockenapparat 327. 650. 1297.
Tropasäure 479.
Türkischroth 1117. 1129.
Tyrosin 866.

Untersuchungsverfahren:
— Aether 450.
— Aldehyd 497.
— Alkaloide 474. 480.

Untersuchungsverfahren:
— Amine 501. 533.
— Ammoniak 324.
— Amylalkohol 451.
— Anilinöl 501.
— Antimon 100. 236.
— Arsen 20. 101. 236. 409.
— Benzol 433. 489. 502.
— Bier 993. 1000.
— Blei 22. 168. 171. 173. 236. 405.
— Borsäure 422.
— Brechweinstein 459.
— Brod 731.
— Brom 499.
— Butter 1062.
— Cacao 1064.
— Cement 697. 698. 704.
— Chlor 499.
— Chrom 394.
— Citronensäure 458.
— Destillation 429.
— Dünger 366. 1164.
— Eisen 7. 9. 25. 32. 66. 92. 95. 98. 114. 120. 133. 395.
— Eisenerze 4. 17. 395.
— Erdöl 1282.
— Erze 174. 183.
— Essigsäure 453. 455.
— Farbstoffe 540. 562. 566. 568. 580. 586. 601. 1123.
— Faserstoffe 1091. 1101.
— Fette 1123. 1167. 1186. 1188. 1190.
— Flugstaub 7. 224. 231.
— Gase 56. 124. 129.
— Gerbstoffe 461. 467. 1207. 1211.
— Gewürze 1067. 1069.
— Glycerin 1192.
— Gold 248.
— Hefe 941.
— Honig 1042.
— Hyposulfit 347.
— Indigo 568.
— Jod 356.
— Kalk 716.
— Ketone 497.
— Kobalt 150.
— Kohlensäure 438. 1305.
— Kohlenstoff 11.
— Koks 92. 1252.
— Kreosot 493.
— Kupfer 133. 161. 163. 399. 401.
— Leim 1216.
— Lichtmessung 1260. 1270.
— Malz 960. 971. 974.
— Mangan 18. 23. 141. 397. 418.
— Mehl 726.
— Milch 1053.
— Nickel 150.
— Oele 484. 1164. 1190.

Untersuchungsverfahren:
— Orcin 510.
— Papier 1152.
— Patina 243.
— Phenol 494.
— Phosphor 13. 29. 32. 363.
— Potasche 328.
— Pyridin 514.
— Quecksilber 213.
— Resorcin 520.
— Salpetersäure 359. 1074.
— Salpetrigsäure 362. 601.
— Samen 762.
— Schiefer 725.
— Schlacken 23. 26. 92. 170.
— Schmiermittel 1194. 1282.
— Schwefelkohlenstoff 305.
— Schwefelsäure 302.
— Schwefelwasserstoff 307.
— Schwefligsäure 276.
— Seife 1178. 1198.
— Silber 174. 249.
— Siliciumbestimmung 18. 24. 137.
— Spiritus 1032.
— Sprengstoff 372. 374. 376. 382.
— Stärke 736. 739. 743. 761. 960.
— Stahl 10. 132. 134.
— Stickstoff 361. 500. 601.
— Strontian 393.
— Superphosphat 366.
— Thon 631. 633. 688.
— Wachs 1280.
— Wasser 405. 1071.
— Wasserstoffsuperoxyd 418.
— Wein 761. 937. 943.
— Weinsäure 457.
— Wismuthnitrat 410.
— Wolframeisen 8.
— Xylol 495.
— Zink 21.
— Zinn 236.
— Zucker 445. 750. 761. 843.

Vacuumapparat 793.
Valeraldehyd 498.
Vanilin 481. 609.
Vaterinfett 1186.
Verbleien 247.
Verdampfung 793.
Vergolden 248.
Vernickeln 155.
Versilbern 249.
Verzinken 249.
Verzinnen 250.

Wachs 1279.
Wachstuch 1140.
Wärmeleitung 1304.
Wärmemessung 1276.
Wärmeschutz 720. 1303.
Waschflasche 436.
Wasser 930. 1071.
Wassergas 64. 321. 1291.
Wasserglas 781.
Wasserstoff 415. 416.
Wasserstoffsuperoxyd 416. 927. 935. 985.
Weichblei 173.
Weidenrinde 1206.
Wein 932.
Weinsäure 456.
Weinuntersuchung 937. 948.
Weissblech 250. 1327.
Weizen 726. 738. 1036.
Werkblei 194.
Winderhitzer 48. 91.
Wintergrünöl 485.
Wismuthnitrat 410.
Wolframstahl 8.
Wolle 1088.
Wollfett 1189.

Xylol 492. 495. 508.
Xylolazonaphtolsulfosäure 598.

Zellstoff 1141.
Zephyrwolle 1089.
Ziegel 632. 686.
Zimmtaldehyd 498. 505.
Zink 218. 225. 248. 255. 262. 280.
Zinkammonium 400.
Zinkbestimmung 21.
Zinkfluorsilicat 724.
Zinkoxyd 408.
Zinkschaum 195.
Zinn 237. 250.
Zucker 745. 762. 1329.
Zuckerkalk 803. 819.
Zuckerraffinerie 797. 899.
Zuckerrohr 882.
Zuckerstatistik 887. 912.
Zündholz 1309.
Zündschnur 374.

